

Grado Universitario en Ingeniería de Tecnologías Industriales

Curso académico 2017-2018

Trabajo de Fin de Grado

**ESTUDIO SOBRE LA
COMPOSICIÓN DE LAS CAPAS DE
ÓXIDO FORMADAS SOBRE
ACEROS TWIP CON DIFERENTES
CONTENIDOS EN CROMO**

Autor: Diana Herrán Medina

Directores: Santiago Fajardo Panizo e

Irene Llorente Carrasco

Tutor: María Asunción Bautista Arija

MADRID, JULIO 2018

RESUMEN

Los aceros son los materiales más utilizados para la fabricación de los automóviles. Durante los últimos años la industria automotriz ha investigado sobre nuevos materiales que se adecuen a las especificaciones requeridas para la seguridad de los pasajeros y el respeto al medio ambiente. Como consecuencia, la tendencia hacia el desarrollo de nuevos aceros que se adecúen a las demandas medioambientales supone uno de los mayores retos para nuestro desarrollo como sociedad.

Los aceros TWIP son materiales muy resistentes y dúctiles, que presentan mecanismos de deformación adicionales con respecto a los aceros utilizados tradicionalmente en el sector automovilístico. De este modo, el uso de aceros TWIP como parte de algunos elementos de un vehículo supondría la reducción del peso del mismo y un descenso de las emisiones contaminantes a la atmósfera.

En la presente investigación se estudió el comportamiento frente a la corrosión de unos nuevos aceros TWIP de composición Fe-30Mn-5Al-XCr-0.5C con X: 0, 3, 6 y 9% de contenido de Cr (en peso). Concretamente, se analizó la composición de las capas de óxidos formadas sobre estos materiales que, en un estudio previo, mostraron su capacidad de proporcionar pasividad a los mismos. El estudio se ha llevado a cabo aplicando la técnica de polarización potencioestática en una disolución de 0.1 M de NaCl con el fin de crecer artificialmente dicha capa pasiva. Una vez que se realizó la polarización de las muestras se caracterizó su composición química mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS).

De los resultados obtenidos en la presente investigación se determinó que los aceros con contenido de cromo exhibieron la presencia de capas pasivantes sobre su superficie. El análisis de su composición química mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X mostró que estaba constituida, principalmente, por compuestos oxidados de cromo y aluminio. Adicionalmente, se observó que en ausencia de cromo el principal agente pasivante de la capa protectora fue el aluminio.

ABSTRACT

Steels are the most used materials in the manufacture of automobiles. In the recent years, the automotive industry has investigated to find new materials that meet the technical specifications required for both passenger and environmental needs. As a consequence, the development of new steels that adapt to environmental demands is one of the greatest challenges for our development as a society.

TWIP steels are very resistant and ductile materials, which present additional deformation mechanisms with respect to the steels traditionally used in the automotive sector. The use of TWIP steels as part of some elements of a vehicle would mean the reduction of its weight thus a reduction of the polluting emissions to the atmosphere.

In the present investigation, the corrosion behavior of a series of new TWIP steels with composition Fe-30Mn-5Al-XCr-0.5C with X: 0, 3, 6 and 9% Cr content (by weight) was studied. Specifically, the composition of the layers of oxides formed on these materials was analyzed, which, in a previous study, showed their capacity to provide passivity to them. The study was carried out by using potentiostatic polarization measurements in a 0.1 M NaCl solution with the aim of artificially growing a passive layer. Once the polarization of the samples was carried out, its chemical composition was characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

From the results obtained in the present investigation it was determined that steels with chromium content exhibited the presence of passivating layers on their surface. The analysis of its chemical composition showed that they were constituted mainly by oxidized species of chromium and aluminum. Additionally, it was observed that in the absence of chromium the main passivating element in the protective layer was aluminum.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradezco a mi director el Dr. Santiago Fajardo Panizo por la oportunidad de poder trabajar con él, por lo que me ha enseñado y por toda la paciencia que ha tenido conmigo. También deseo expresar mi agradecimiento a mi tutora, Dra. María Asunción Bautista Arija, por la ayuda y asesoramiento que han sido claves para la realización de la memoria.

También agradezco a la Dra. Irene Llorente Carrasco, la co-directora del proyecto, por su colaboración tan estrecha a la elaboración de esta investigación, así como por utilizar e interpretar los equipos de XPS.

Al departamento de Ingeniería de Superficies, Corrosión y durabilidad del CENIM-CSIC por la disposición a ayudarme siempre que lo he necesitado.

Al Dr. José Antonio Jiménez por darnos los aceros necesarios para la elaboración de este trabajo.

Gracias al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) y al Proyecto N.º MAT2015-71761-R, financiado por el Ministerio de Economía, Industria y Competitividad por acogerme para realizar el TFG en sus instalaciones.

Gracias también a mi familia, por haberme apoyado siempre y por darme la oportunidad de poder estudiar lo que me gusta.

Gracias de todo corazón,

Diana Herrán Medina.

ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN	1
1.1	CENIM.....	1
1.2	Aceros TWIP	1
1.2.1	Principales aleantes de los aceros TWIP	1
1.2.2	Introducción a los aceros TWIP.....	2
1.2.3	Mecanismos asociados a los aceros TWIP	5
1.3	Propiedades mecánicas de los aceros TWIP	7
1.4	El fenómeno de la corrosión en los aceros y su importancia.....	9
1.4.1	Mecanismo de corrosión.....	10
1.4.2	Tipos de corrosión electroquímica	12
1.4.3	Corrosión en los aceros TWIP	12
1.4.4	Efecto de los elementos de los aceros TWIP en su resistencia a la corrosión	16
1.4.5	Mecanismos anticorrosivos/Protección de los aceros.....	16
1.5	Valoración económica	18
1.6	Motivación y objetivos	19
2.	DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	20
2.1	Material y equipo	20
2.1.1	Materiales	20
2.1.2	Electrólito	21
2.1.3	Circuito de desaireado y celda electroquímica	22
2.2	Técnica experimental: ensayos potencioestáticos.....	24
2.3	Caracterización: XPS.....	26
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	29
3.1	Curvas de polarización potencioestáticas	29
3.2	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS).....	31
4.	CONCLUSIONES	37
4.1	Conclusiones.....	37
	BIBLIOGRAFÍA.....	38

1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se explicará el centro en el que se han realizado los ensayos, también una introducción a los aceros y su comportamiento y, por último, la motivación y objetivos del presente trabajo.

1.1 CENIM

El Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM) es parte de la Agencia Estatal Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) y además es uno de los centros de investigación de mayor prestigio del CSIC. Fue creado en 1963 y comenzó principalmente a dar soporte a la industria siderúrgica española, aunque ahora sea un Centro multidisciplinar con investigadores del área de Ciencia y Tecnología de materiales.

Trabajan unos 130 profesionales entre los que encontramos investigadores de plantilla, doctores contratados, becarios, contratados haciendo su Tesis Doctoral y técnicos.

El CENIM se encuentra en Moncloa, en el campus del CSIC. Se encuentra rodeado de Facultades de ciencias de las Universidades Complutense y Politécnica de Madrid. Colabora con distintas Escuelas para la formación de técnicos. Pertenecen al Campus de Excelencia de Moncloa junto con la Universidad Politécnica de Madrid, la Universidad Complutense y el CIEMAT (Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas).

Las investigaciones que se hacen aquí cuentan con financiación obtenida de distintas agencias. En los últimos años se consiguió 4,1 millones de euros de financiación competitiva y contratos de I+D+i con empresas. Recientemente el CENIM creó su primera empresa de base tecnológica (Thermal Recycling of Composites, S.L) [1].

1.2 Aceros TWIP

A continuación, se informa de los aceros utilizados en la investigación.

1.2.1 Principales aleantes de los aceros TWIP

Estos aceros están compuestos por un alto contenido, de entre el 15-30%, de Mn (Manganeso), es decir, Fe-Mn.

Los aceros TWIP puede tener también como aleantes el Silicio (Si), Carbono (C), Aluminio (Al), Nitrógeno (N), Cromo (Cr), Níquel (Ni), Vanadio (V), Estaño (Sn) y Fósforo (P).

Los distintos aleantes de los aceros TWIP son los responsables de las características de cada acero, de tal forma que, para aumentar la resistencia a la corrosión, para mejorar las propiedades mecánicas o para modificar la energía de falla de apilamiento (SFE), se utilizan distintos aleantes. Se explicarán los más relevantes a continuación: [2]

El carbono aumenta los parámetros de red, estabiliza la austenita, promueve el paramagnetismo porque reduce la temperatura de Néel y aumenta el endurecimiento por solución [3]. La temperatura de Néel es aquella temperatura que una vez alcanzada, los materiales se comportan como paramagnéticos, es decir, desaparece el efecto anti-ferromagnético. Sin embargo, hay que tener cuidado ya que demasiados átomos de C pueden llevar a que se precipiten carburos y esto generaría una reducción en la resistencia a la corrosión.

El manganeso reduce hasta la completa desaparición el ferromagnetismo y aumenta la temperatura de Néel. Sin embargo, un acero Fe-Mn-C puede ser o bien paramagnético o anti-ferromagnéticos. El aspecto dentado en las curvas de esfuerzo-deformación (Fig 1.5) se debe a la difusión de átomos de carbono y el Mn reduce esta difusión por la formación de MnC [3].

No se ha descubierto ninguna relación con el aluminio en el comportamiento magnético del acero. También reduce la difusión de los átomos de C y por tanto el envejecimiento dinámico por deformación. Además, favorece la creación de una capa pasiva de óxidos que ayudan al comportamiento de la corrosión.

El silicio reduce la temperatura de Néel y ayuda al endurecimiento por solución sólida además de evitar la carburación a altas temperaturas. El cromo también favorece la formación de capas pasivas [3].

Estos tres últimos elementos son estabilizadores de la ferrita, lo que genera que pueda que en temperatura ambiente los aceros TWIP no sean austeníticos, por lo tanto, se ha de añadir estabilizadores de austenita cuanto más se incremente el contenido de estos elementos. De esta manera se evitará que haya ferrita o que la austenita se convierta en martensita al deformar plásticamente el acero, lo cual llamamos efecto TRIP (Transformation Induced Plasticity) [4].

1.2.2 Introducción a los aceros TWIP

Una de las ventajas de la utilización de estos aceros es que tienen la cualidad de mejorar su resistencia sin empeorar la ductilidad, dos características que a lo largo de los años parecían

ser inversamente proporcionales. La resistencia es la medida de la cantidad de fuerza que se le puede aplicar a un material sin romperse o doblarse. La ductilidad es la medida de cuánto material puede estirarse sin romperse. Estas dos propiedades están altamente relacionadas y lo óptimo es tener buena resistencia y buena ductilidad a la vez, ya que un material que no tiene resistencia romperá por fatiga mientras que un material poco dúctil puede hacerse añicos en un fallo inesperado.

Hoy en día, los aceros TWIP con alto contenido en Manganese (Mn) son una de las mejores opciones a la hora de fabricar vehículos debido a su excelente combinación entre ductilidad y resistencia además de su bajo peso debido al Mn [5] tal y como se puede observar en las Fig 1.1 y Fig 1.2:

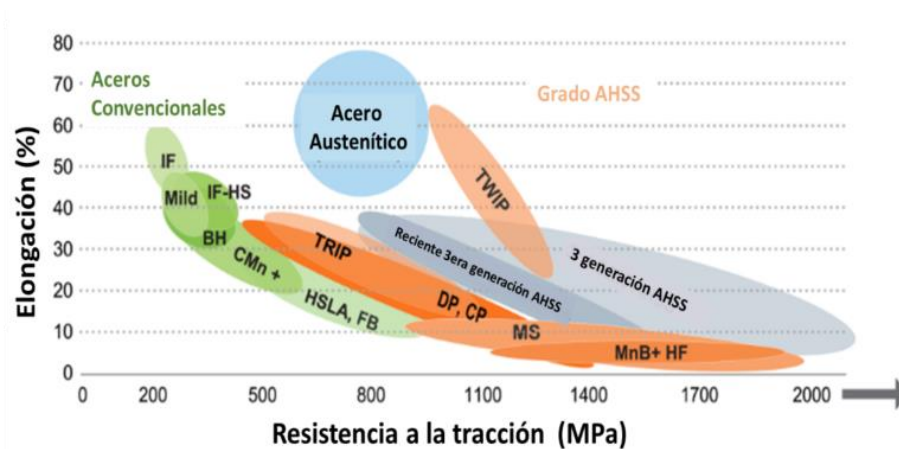


Fig 1.1. Diagrama global de formabilidad de los aceros AHSS [2]

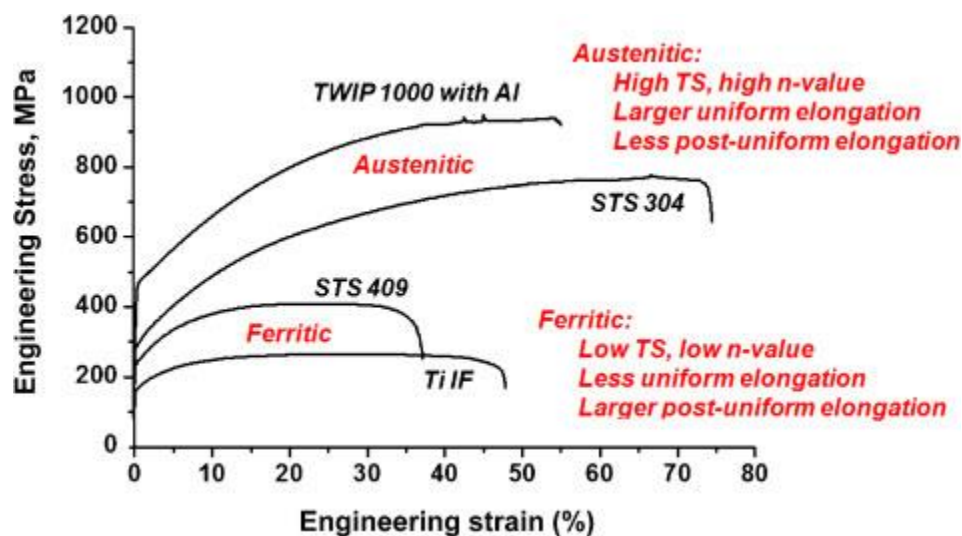


Fig 1.2. Comparativa de las propiedades mecánicas de un acero TWIP de 1 GPa con propiedades de los aceros típicos austeníticos y ferríticos. [6]

Se observa en las Fig 1.1 y Fig 1.2 que los aceros TWIP son los materiales más con mejor relación resistencia-ductilidad que hay actualmente en el mercado.

Este comportamiento se atribuye a su capacidad de endurecimiento por deformación. Los aceros con alto contenido de Mn son típicamente aceros austeníticos, es decir, aceros fcc (face-centered cubic) a temperatura ambiente [7]. Se pueden utilizar en procesos de deformación como la forja o laminación debido a que son blandos y dúctiles, pero la deformación se da únicamente a través del maclado de los granos [2].

El maclado (twinning) es un mecanismo complementario al deslizamiento por el cual la aleación se endurece. Consiste en un movimiento de planos de átomos paralelo a un plano específico (el de maclaje) dividiendo a la red en dos partes simétricas de orientación distinta. Las maclas se forman al aplicar un esfuerzo cortante en la dirección paralela al plano de maclaje.

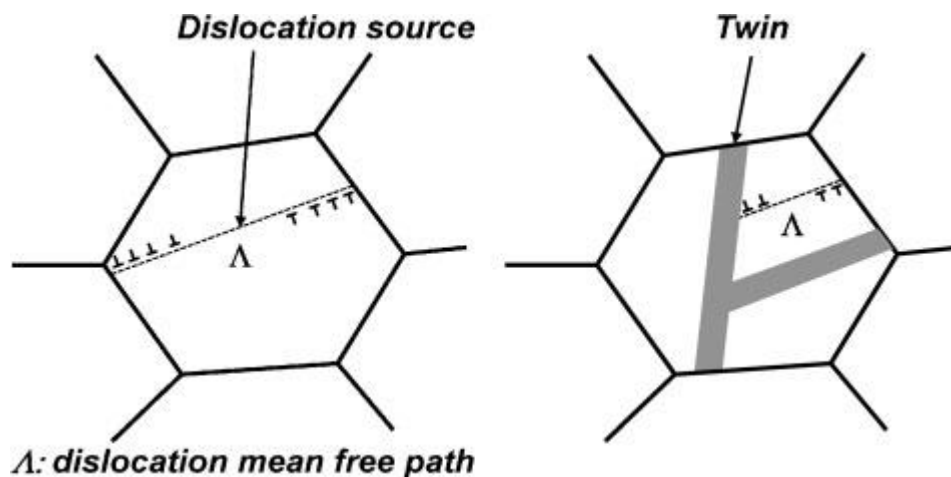


Fig 1.3. Endurecimiento por deformación en aceros TWIP [6]

Este tipo de aceros austeníticos con un contenido alto de Mn fueron descubiertos por el trabajo de Robert Hadfield en 1988 con su compañero Howe. Unos años más tarde, en 1929, Hall y Krivobok describieron con detalle la microestructura del acero de Hadfield, enseñando que la completa austenización sólo se obtendría si se llegaba a más de 500°C seguido de un templeado [8] En 1936, Tofaute y Linden demostraron que el C y el Mn estabilizaban el acero austenítico siguiendo la siguiente regla:

$$\text{wt\%Mn} + 13\text{wt\%C} \geq 17 \quad (1.1)$$

Donde C y Mn son los contenidos de aleados en el acero expresados en wt.%(porcentaje en peso) [8].

Las primeras patentes fueron publicadas a principios de los 90(siglo XX) por los fabricantes de aceros Japoneses Kobe Steel, Sumitomo, Nippon Steel y por la compañía coreana Posco. Posteriormente, en 1995, la última compañía mencionada, la compañía Posco, modificó otras patentes para que lo aceros TWIP fueran utilizados para la industria automotriz. Cabe destacar que únicamente las patentes de Posco fueron reconocidas en todo el mundo mientras que las demás patentes se reconocían sólo a nivel nacional. Los fabricantes de aceros europeos no se involucraron hasta la segunda mitad de los noventa cuando la empresa ThyssenKrupp Stahl junto con Düsseldorf Max Planck Insitute hicieron su primera patente, seguidos rápidamente de la empresa francesa Unisor. Como se puede observar en la figura el número de estudios publicados ha aumentado considerablemente durante estos últimos años a partir de ese comienzo en Euorpa [8].

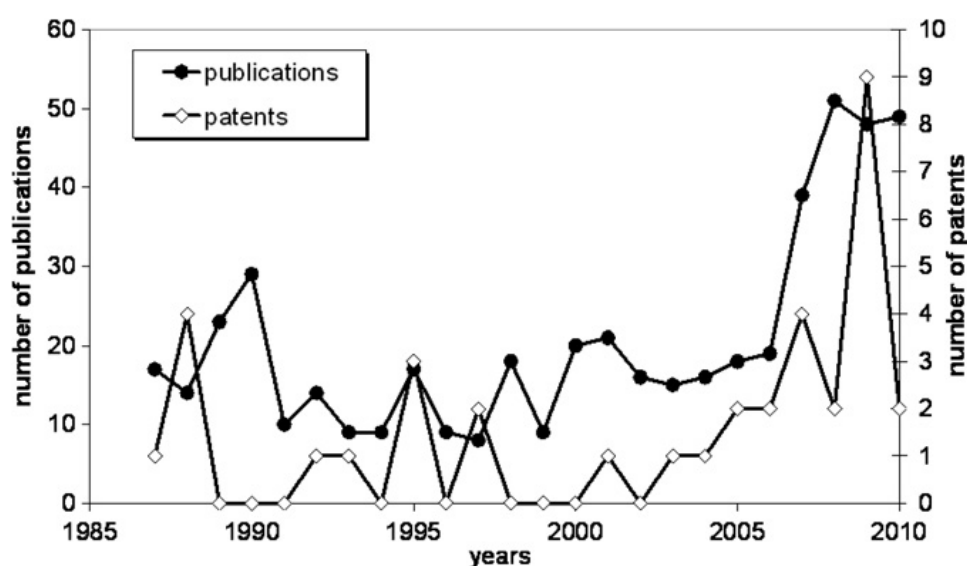


Fig 1.4. Evolución del número de publicaciones y patentes relacionadas con aceros austeníticos de alto contenido en Mn [8]

1.2.3 Mecanismos asociados a los aceros TWIP

Se ha observado durante años que los aceros TWIP tienen algunos comportamientos remarcables que permiten un buen equilibrio entre resistencia y ductilidad.

El primero de ellos es el envejecimiento dinámico por deformación. Este fenómeno ocurre en la interacción dinámica entre los átomos de carbono y la movilidad de las dislocaciones. Todo

esto ocurre a temperatura ambiente y a velocidades de deformación cuasi-estáticas. Se puede observar en las curvas de esfuerzo-deformación (Fig 1.5) ya que éstas tienen un aspecto dentado, además este fenómeno aparece al aumentar la temperatura [9].

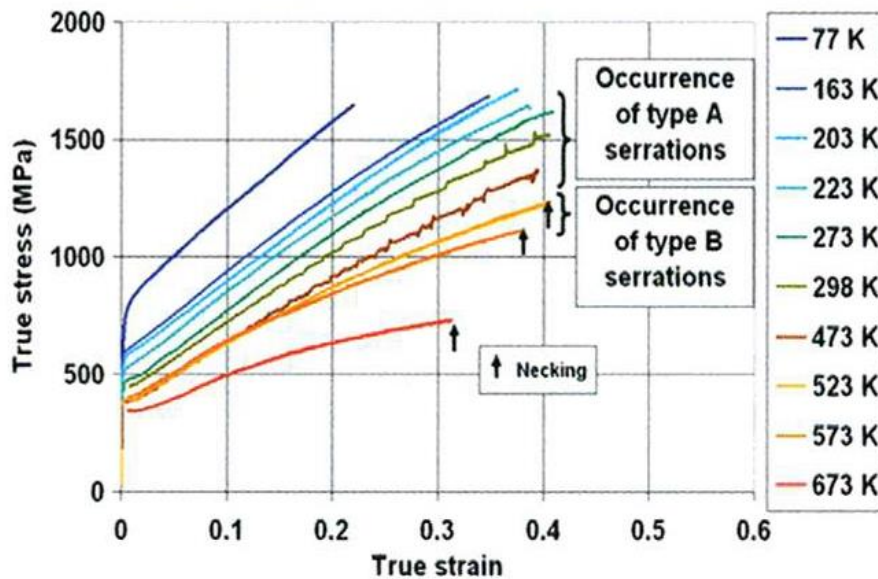


Fig 1.5. Curva esfuerzo-deformación de un acero TWIP Fe22Mn0.6C a diferentes temperaturas de ensayo. [9]

La energía de falla de apilamiento (SFE, stacking fault energy) es otro mecanismo asociado a los aceros TWIP. Cuando se habla de falla de apilamiento se refiere a que la secuencia de apilamiento de los planos de los átomos de la estructura que correspondería no ha sido la normal y se crea un defecto porque los átomos no se han movido a la posición donde deberían. El comportamiento de los metales a la hora de deformarse depende del comportamiento de las fallas de apilamiento de manera que los metales con baja energía de apilamiento, es decir, con grandes fallas de apilamiento, se endurecen más rápidamente. Los metales que tienen alta SFE muestran una deformación subestructural de dislocaciones y celdas. La SFE juega un importante papel en el efecto TWIP ya que se necesita una energía de entre 20-50 mJ m^{-2} para que ocurra. Algunos elementos como el C a bajas concentraciones disminuyen la SFE mientras que a altas concentraciones la aumentan. El Al, al contrario que el C, la aumentan cuando su concentración es baja [6].

Otro mecanismo remarcable de los aceros TWIP es el efecto dinámico de Hall Petch. El efecto Hall Petch o el endurecimiento por afino de grano es consecuencia de la barrera que crean los granos evitando el movimiento de las dislocaciones o su propagación. El tamaño del grano depende del tratamiento térmico que le apliquemos al material o de la velocidad de solidificación. Los aceros TWIP se estudian y controlan para maximizar la creación del maclaje mecánico durante la deformación plástica, así éstas se extienden hasta toparse con una frontera de desorientación cristalina que hace que los granos de acero se subdividan, haciéndose más finos aún, lo que crea el efecto dinámico de Hall Petch [10]. De esta manera, cada vez que se creen las maclas se reduce el camino libre medio (mean free path) o el movimiento efectivo de las dislocaciones. El progresivo aumento de maclas tiene como consecuencia un gran endurecimiento por deformación en los aceros TWIP [6].

1.3 Propiedades mecánicas de los aceros TWIP

Como ya se ha visto en las secciones anteriores, los aceros TWIP se endurecen por endurecimiento por deformación. Se ha intentado atribuir muchos mecanismos (formación de maclas, pseudo-maclas, DSA) al increíble comportamiento de endurecimiento de estos aceros, pero se ha demostrado que la formación de maclas como obstáculo para el movimiento y deslizamiento de dislocaciones es el que más ha sido estudiado y confirmado [8].

Para que las maclas se produzcan con la deformación tienen que ocurrir determinadas condiciones relacionadas con la orientación y tamaño del grano, la dirección del esfuerzo, la cantidad de deformación, la SFE y la temperatura. Además, para que no haya únicamente deformación por deslizamiento y también se generen las maclas se necesita que el esfuerzo de deslizamiento alcance el esfuerzo de maclaje [6].

Como se ha expuesto, el tamaño de grano es importante a la hora de la creación de maclas ya que si se afina el grano demasiado podemos llegar a inhibir la formación de maclas y reducir considerablemente la ductilidad [5]. La relación de Hall-Petch (1.2) nos proporciona, en el rango de micras, una estimación de su efecto en el esfuerzo de maclaje. Además, se vio que la constante de Hall-Petch de twinning, es decir, de la formación de maclas, era igual a la de deslizamiento. Esto deriva a afirmar que el efecto del tamaño de grano en el esfuerzo de maclaje es similar al que tiene en el límite elástico, esto se asocia a la resistencia de propagación de deslizamiento asociados a los bordes de grano. La propagación de deslizamientos es uno de los requisitos de formación de nucleaciones de maclas [11].

$$\tau_{tw} = \tau_0 + \frac{K_{tw}^{H-P}}{\sqrt{D}} \quad (1.2)$$

Donde τ_0 es el esfuerzo de maclaje para un único cristal, se podría sustituir por la ecuación (1.3).

$$\tau_0 = \frac{\gamma}{b} \quad (1.3)$$

Donde b es el vector de Burger y γ es la SFE.

La Fig 1.6 muestra la influencia del tamaño de grano y la SFE en el esfuerzo de maclaje.

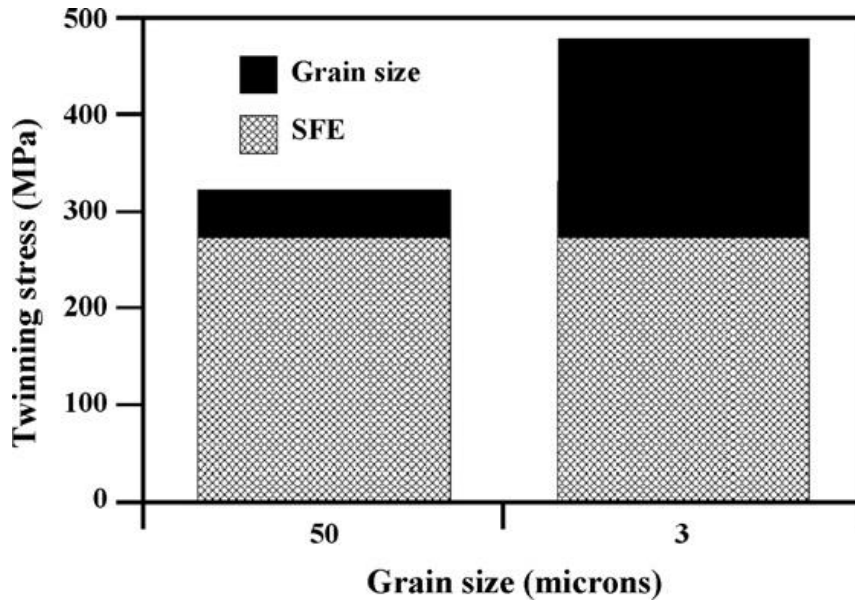


Fig 1.6. Contribución de la SFE y el tamaño de grano en el esfuerzo de maclaje para aceros LG (media de tamaño de grano 50 μm) y FG (media de tamaño de grano 3 μm) [11].

La SFE como ya hemos visto es un importante parámetro para el endurecimiento de los aceros, sin embargo, hay estudios que demuestran que aceros con una SFE parecida tienen comportamientos distintos por el diferente contenido de C [12]. La composición de los aceros también variará el comportamiento. Los aceros TWIP que contienen C tienen maclas más resistentes, así las dislocaciones acumuladas en las maclas reciben más presión por el endurecimiento por solución del C y por tanto son maclas más resistentes que los aceros TWIP sin C [13].

Uno de los problemas de los aceros TWIP es su bajo límite elástico, lo cual es importante modificar por la relación con el límite de fatiga que tiene. Hay que tener en cuenta que todos los procesos que hay para mejorar el límite elástico comprometen la ductilidad y es algo que no queremos empeorar [14].

Reduciendo el tamaño de grano y utilizando el endurecimiento por solución sólida se puede conseguir un límite elástico mayor para aplicaciones donde se necesite [6].

1.4 El fenómeno de la corrosión en los aceros y su importancia

La corrosión es un proceso espontáneo en el que un material es afectado por la acción de agentes agresivos, produciendo alteraciones físicas y químicas. Dependiendo de la aplicación del acero, y por tanto de su situación geográfica, tendremos mayor o menor riesgo de corrosión. Si el acero va a ser exclusivamente utilizado en un ambiente rural hay bajo riesgo ya que el único riesgo es la humedad o sustancias húmedas como pesticidas; sin embargo, si es un ambiente industrial, marino o incluso la combinación de varios ambientes, tendríamos un alto riesgo. La Norma ISO-9223 (ISO-9223: 2012 Corrosion of metals and alloys - Corrosivity of atmospheres Classification) clasifica la corrosividad de los ambientes que afectan a los procesos de corrosión atmosférica en 5 niveles, siendo c1 muy baja corrosividad y c5 muy alta [15].

Un acero que ha sufrido un proceso de corrosión en muchas ocasiones no se puede utilizar y es necesario el remplazo de la pieza, o incluso remplazo de la máquina en la que esté funcionando dicha pieza. Esto genera un problema tanto económico como tecnológico ya que podemos tener un fallo de la maquinaria.

En cuanto al coste lo podríamos diferenciar en varios aspectos. La pieza corroída o en sospecha de corrosión hay que evaluarla para saber si ha de ser reemplazada. La pieza nueva cuesta dinero y la reparación en caso de no haber remplazo, también. Además, se pueden querer aplicar mecanismos de protección para evitar una rápida corrosión o mecanismos preventivos como puede ser un mantenimiento preventivo. Todos estos procesos llevan asociados un coste.

Además, dado que la motivación de este proyecto es utilizar los aceros TWIP en la industria automovilística y éstos reciben sus especiales propiedades tras su endurecimiento por deformación, debemos tener en cuenta que, al aumentar la deformación de los materiales, aumenta su energía interna y por tanto aumenta el riesgo de corrosión [16].

1.4.1 Mecanismo de corrosión.

La corrosión se da a través de dos posibles mecanismos: oxidación directa o corrosión electroquímica. La oxidación directa sucede en ambientes a alta temperatura, donde la presencia de un electrolito sobre la superficie metálica está impedida por su propia evaporación.

La corrosión electroquímica es la más común. Ocurre cuando los átomos que componen la matriz metálica pasan a un estado iónico tras la pérdida de parte de sus electrones. Los entornos que propician este tipo de corrosión son los entornos húmedos, en los que existe agua o vapor de agua en el ambiente. Se producirá una pila electroquímica donde fluirán los electrones en un circuito eléctrico. Este flujo puede darse entre metales similares que se encuentran en contacto eléctrico en una disolución capaz de conducir la electricidad (medio electrolítico); o bien entre diferentes regiones de una misma superficie que presenten un comportamiento diferente. La Figura 1.7 muestra el esquema general de un proceso de corrosión galvánica en la que se forma una pila electroquímica con dos metales en contacto eléctrico sumergidos en un electrolito.

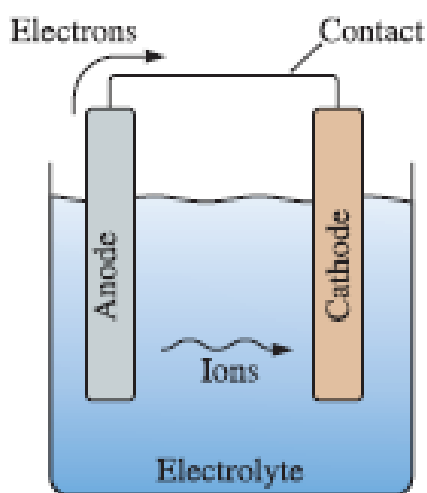


Fig 1.7. Componentes de una pila electroquímica [17].

En un proceso de corrosión las regiones anódicas son aquellas en las que el material metálico se oxida, pasando a un estado de oxidación superior; y las regiones catódicas, en las que un agente oxidante toma esos electrones y experimenta un proceso de reducción. A estos procesos se les llama semi-reacciones puesto que son partes diferenciadas de un proceso global.

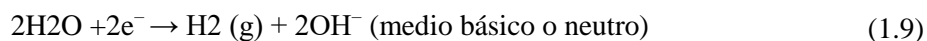
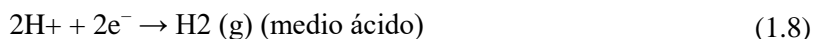
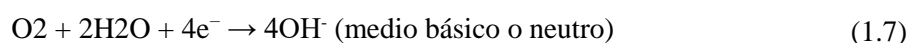
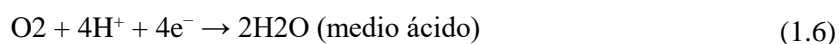
La semi-reacción de oxidación se define de forma general de acuerdo a la siguiente expresión:



Mientras que la semi-reacción de reducción se define de forma general de acuerdo con la siguiente expresión:



donde M es el metal, Ox es la especie oxidante y Red la especie reducida. Las reacciones de reducción más comunes en un proceso de corrosión son la reacción de la reducción del oxígeno y la reacción de evolución de hidrógeno. Éstas dependerán del pH del medio y pueden tomar las siguientes formas:



Las dos primeras reacciones se dan en presencia de O_2 , mientras que las dos últimas suelen ocurrir en ausencia de O_2 si el potencial electroquímico del metal es más pequeño que el valor de potencial reversible para la reacción de evolución de hidrógeno ($E_{rev,H}$).

1.4.2 Tipos de corrosión electroquímica

Existen varios tipos de corrosión que se diferencian por la naturaleza del material y las condiciones del medioambiente donde se desarrolla la corrosión.

La corrosión generalizada o uniforme se da en toda la superficie del material de forma uniforme, tal y como su nombre indica. Es muy fácil de predecir y esa es la razón por la cual no se verán accidentes cuya causa sea este tipo de corrosión, a pesar de que es la que mayor pérdida de material provoca.

La corrosión localizada, a diferencia de la corrosión uniforme, es muy difícil de detectar y por esto supone mayor riesgo. El material se corroerá en zonas específicas que serán determinadas por la forma y naturaleza del material y por las condiciones del medio en el que se encuentre. El tipo principal de corrosión localizada (y que es el estudiado en el presente TFG) es el de corrosión por picadura.

La corrosión por picaduras o pitting se da en materiales pasivados (aceros que están recubiertos de una película relativamente inerte que les protege de factores externos). Debido a la geometría se acumulan los agentes oxidantes, se genera un aumento del pH del medio y se deteriora la capa pasivada, de esta manera se permite la corrosión en zonas puntuales.

1.4.3 Corrosión en los aceros TWIP

La resistencia a la corrosión de los aceros TWIP no ha sido aún estudiada en profundidad. En esta sección se procederá a resumir los principales resultados que pueden encontrarse en la bibliografía sobre este tema.

Kannan y cols. [18] estudiaron la resistencia a la corrosión de un acero deformado en frío al 20 y 35% utilizando polarización potencio dinámica en tres distintos entornos: uno ácido (0.1M H_2SO_4), otro alcalino (0.1M NaOH) y en una solución de 3.5% NaCl . Este acero TWIP estaba compuesto por 29.4% de Mn, 3% de Al, 1.59% de Si, 0.33% de Cu, 0.16% de Cr, 0.12% de Ni, 0.06% de C, 0.01% de S, <0.01% de P y el resto Fe.

Para medir la velocidad de corrosión del acero TWIP se utilizó la técnica de polarización potencio dinámica.

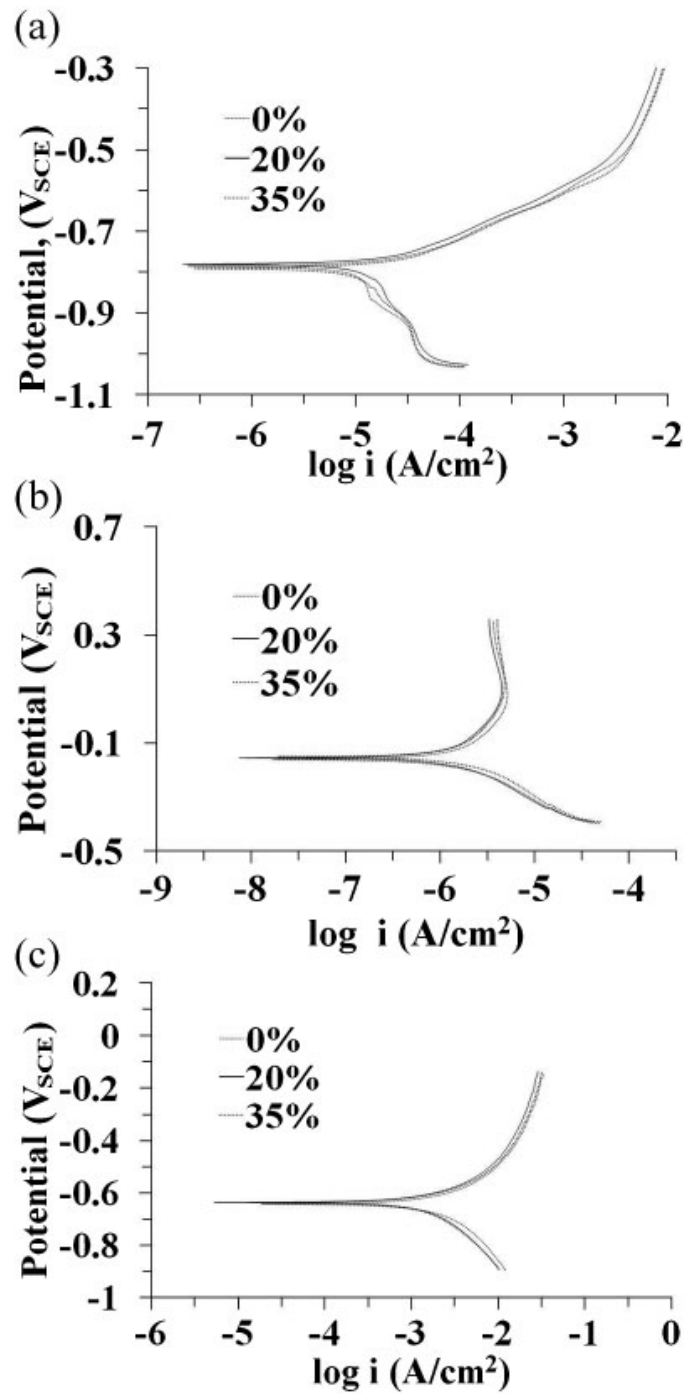


Fig 1.8. Curva de polarización de un acero TWIP deformado en frío en (a) 3.5% NaCl, (b) 0.1M NaOH, (c) 0.1M H_2SO_4 . [18]

Se puede observar en la Fig 1.8 la diferencia entre el acero deformado un 20 y un 35% es realmente escasa, con lo que podemos afirmar que tiene un comportamiento parecido ante la corrosión.

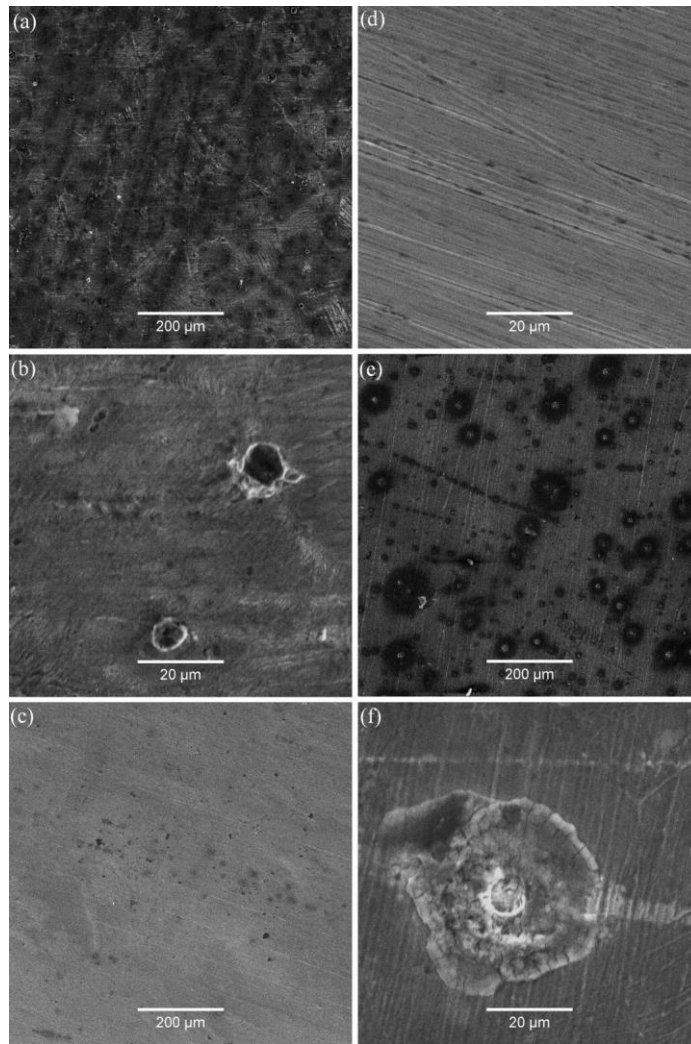


Fig 1.9. Micrografías SEM del acero TWIP deformado 20% en frío expuesto a distintos entornos, (a,b) 3.5% NaCl, (c,d) 0.1M NaOH y (e,f) 0.1M H₂SO₄ [18].

Los distintos entornos dan diferentes comportamientos frente a la corrosión. A pesar de que existan elementos pasivantes en ambientes ácidos como el Si, existe bastante corrosión como podemos ver en la Fig 1.9 (e,f) debido a que la pasivación del Al es pobre en ambientes ácidos y, además, se disuelve el Mn y el Fe. Sin embargo, en el ambiente neutro el Al sí que crea una capa que protege el acero. Esta capa se compone de Al₂O₃ y es por esto que tiene mejor resistencia a la corrosión como se observa en la parte (a,b) de la Fig 1.9. Para (c,d) vemos la mejor tolerancia a la corrosión y esto es debido a la pasivación del Mn y del Fe.

Con lo cual, se puede afirmar que los aceros TWIP son más susceptibles en soluciones ácidas y menos en alcalinas. A pesar de que haya una ligera diferencia entre el comportamiento del acero no deformado de los que lo están es pequeña, tal y como se observa en la Fig 1.8.

Cabe destacar que en la solución ácida el acero TWIP ha sufrido una corrosión más uniforme mientras que en las soluciones que contienen Cl se aprecia pitting [18].

Grajcar y cols. [19] determinaron la pérdida de masa de aceros austeníticos en soluciones tanto ácidas de H_2SO_4 como en soluciones de 3.5% de NaCl . Encontraron ataque localizado en forma de pitting principalmente en zonas donde existía una gran densidad de inclusiones no metálicas que favorecieron la aparición de una pila galvánica como se puede ver en la Fig 1.11.

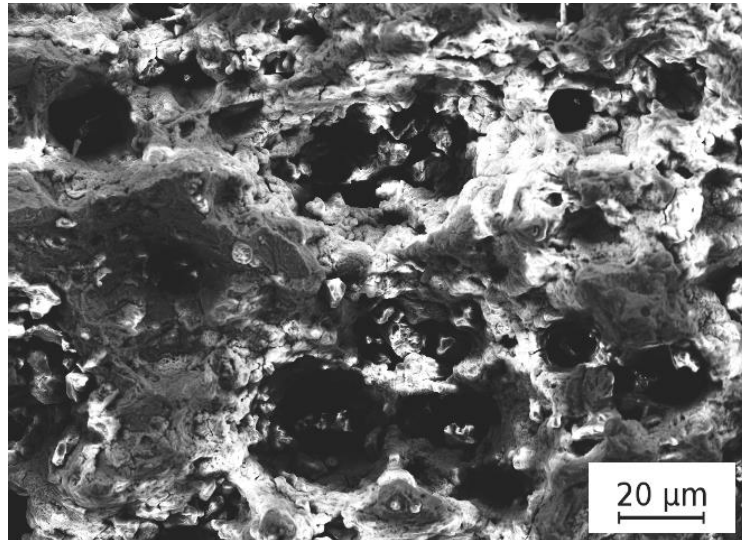


Fig 1.10. Cráteres que se crean tras la expulsión del hidrógeno en los metales en un acero 26Mn-3Si-3Al-Nb-Ti tras sumergirlo en 1N [19].

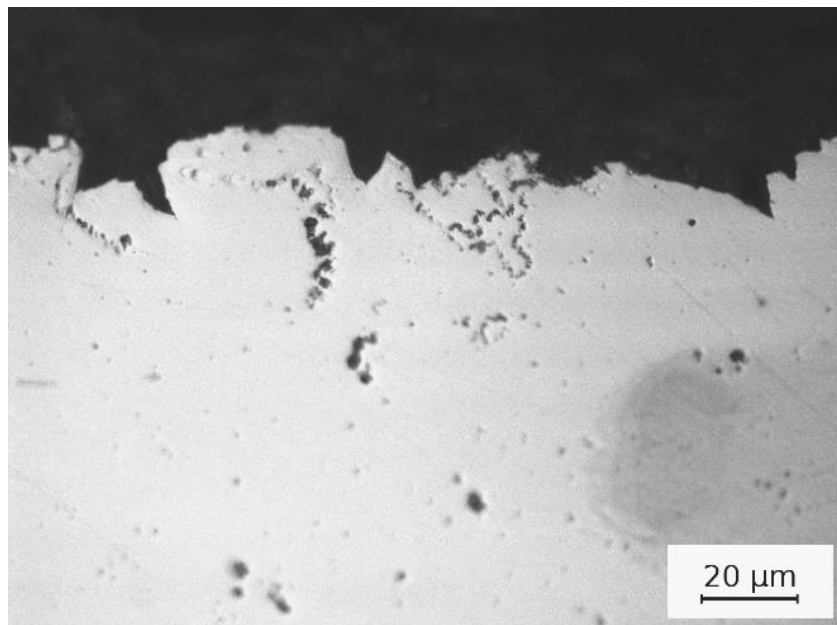


Fig 1.11. Picaduras en un acero 24.5Mn-3.5Si-1.5Al-Nb-Ti tras sumergirlo en 3.5% NaCl [19].

1.4.4 Efecto de los elementos de los aceros TWIP en su resistencia a la corrosión

De acuerdo con resultados de análisis potenciodinámicos se ha determinado la poca resistencia a corrosión que tiene estos aceros en soluciones de NaCl. Igualmente, se determinó que lo que realmente influye es la composición del acero y no de la estructura de fases. Los elementos del acero, por tanto, pueden hacer que la resistencia a la corrosión mejore.

El Mn ofrece muy poca estabilidad, ya que es un elemento muy reactivo que forma una capa inestable [20]. Además, un aumento del contenido de Mn dificulta la solubilidad de Cr lo que puede formar la precipitación de algunas fases no deseadas y, también, se puede unir con el S y las inclusiones de MnS son zonas anódicas lo cual el acero estará más susceptible a la corrosión localizada [21].

El Cr forma una capa delgada de óxido sobre el metal, impermeable e insoluble en el medio corrosivo. Es el elemento que confiere el carácter inoxidable a los aceros. Para que un acero sea considerado inoxidable la concentración de Cr ha de ser superior a, aproximadamente, el 12% (en peso). Generalmente, la capa pasiva formada tiene una estructura de bicapa, consistiendo la parte interna en Cr_2O_3 y la externa en hidróxidos hidratados de hierro [22] [23].

El Ni aumenta la resistencia en medios ligeramente oxidantes. Adicionalmente, modifican la estructura del acero y, por tanto, mejoran características como la ductilidad, la resistencia mecánica en caliente y la soldabilidad.

El Mo y el Cu aumentan la corrosión en medios húmedos. El Al aumenta la corrosión a altas temperaturas y también es capaz de pasivarse con una capa de óxido de aluminio Al_2O_3 , pero esta capa es muy reactiva con iones de Cl^- [15].

1.4.5 Mecanismos anticorrosivos/Protección de los aceros

Existen varias maneras de proteger al acero frente a la corrosión. Con la aplicación de un recubrimiento que actúe como barrera entre el medio y el acero, es decir, un recubrimiento no metálico, que no conduzca la electricidad, así las condiciones de oxígeno o humedad que generan corrosión no llegan al acero. Los recubrimientos anticorrosivos pueden ser de naturaleza orgánica (lacas, resinas pinturas) o inorgánica (metálicos) [24].

Cada recubrimiento tiene su porosidad, adherencia al acero, etc. y por ello hay cantidad de soluciones a elegir: grasa, aceites, parafina, betunes, asfaltos, plásticos, PVC, teflón, vidrio, cerámica, pinturas, entre otros. Otra opción puede ser reducir la acción corrosiva del medio, es

decir, actuar en el medio, por ejemplo, como en este trabajo, desairear el electrolito. Además, el diseño de la pieza de acero desempeña un papel importante en el proceso corrosión.

Como cada situación requiere un método de protección específico, se han de seguir unos pasos para elegir el más adecuado para la aplicación de nuestro acero. Los pasos son: evaluar las condiciones, preparar la superficie, aplicar la protección y mantenerla. Como ya se ha explicado la evaluación de las condiciones se hace según la Norma ISO-9223 y el lugar donde vaya a estar situado el acero. La preparación de la superficie es sumamente importante y se distinguen distintas formas de limpiar el material, químicas (desengrase, decapado en caliente, lavados químicos), físicos (limpieza mecánica, escobillado manual), arenados y granallados (brush off). Una vez tenemos la superficie limpia aplicamos la protección [25].

Existen distintos tipos de protecciones ante la corrosión. Por un lado, tenemos la protección catódica que consiste en obligar a nuestro material a comportarse como cátodo en una celda de corrosión modificando y manipulando los factores electroquímicos. Un metal tendrá un carácter catódico con respecto a otro, teniendo en cuenta la serie electroquímica, si presenta un potencial estándar de reducción superior. Alternativamente, los materiales metálicos pueden ordenarse de más a menos activo como se muestra en la Fig 1.12.

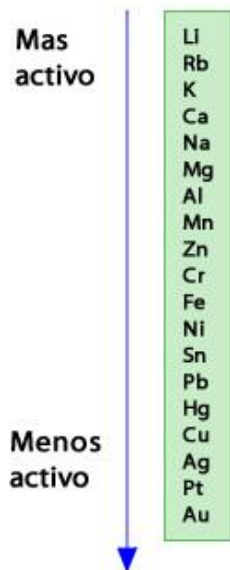


Fig 1.12. Reactividad de los elementos [26]

El metal que actúa como ánodo se sacrifica en favor del cátodo y se crea la protección catódica por ánodo de sacrificio. Además, el ánodo de sacrificio debe satisfacer unas características tales como tener un coste razonable para poder ser rentable a la hora de cambiarlo, se debe corroer uniformemente, tiene que tener un potencial de disolución lo suficientemente

negativo para polarizar la estructura (en el acero -0.8V) y tener un elevado rendimiento eléctrico. Un ejemplo de protección catódica es cubrir al material con Zinc para que éste se corroa primero y actúe como ánodo de sacrificio [27].

Por otro lado, encontramos la protección anódica que consiste en la creación de una capa protectora encima del material a proteger mediante la aplicación de corrientes anódicas con, por ejemplo, un potencióstato. Algunos metales crean espontáneamente esa capa de óxido protectora como por ejemplo el Al, pero ésta capa debe ser resistente y adherirse muy bien al material. Esto es lo que conocemos como capa pasiva. Para estudiar y conocer los elementos que forman la capa pasiva se utilizan técnicas como XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), o AES (espectrometría de emisión atómica). En este trabajo se utiliza la técnica del XPS que es una técnica semicuantitativa que estudia únicamente la superficie del material, permitiendo así determinar la composición de los elementos presentes en el material [28].

1.5 Valoración económica

Tabla 1.1. VALORACIÓN ECONÓMICA DEL PROYECTO

DESCRIPCIÓN	PRECIO
Potenciostato	50.000€
Celda electroquímica	500€
Electrodo de referencia	250€
Contraelectrodo de Pt	4.000€
Aceros	25.000€ / Tonelada
Bolsa de vacío	270€
Bomba	500€
XPS	600.000€
Análisis de XPS interpretado	120€

En la Tabla 1.1 se muestran los precios aproximados de los elementos utilizados para la realización de la presente investigación. El potencióstato utilizado es antiguo, pero el precio de un modelo actual y equivalente es el mostrado. La celda electroquímica fue fabricada en el CENIM y el precio mostrado es el de fabricación.

1.6 Motivación y objetivos

En las últimas décadas la industria automotriz ha crecido considerablemente y se ve obligada a conseguir ciertas características de seguridad, precio y comodidad para el usuario. Los chasis de los automóviles están fabricados de acero. Se ha estado utilizando distintos tipos de aceros para conseguir las mejores propiedades. Se quiere conseguir que cada vez los vehículos pesen menos manteniendo una alta capacidad de absorción de energía durante el impacto por colisión para que llegue la menos posible al pasajero. Reducir el peso del vehículo conlleva que éstos consuman menos carburante y, por lo tanto, contaminen menos. La elección de los aceros dependerá de las propiedades mecánicas que tengan y éstas dependen de su microestructura y composición [2].

Actualmente, los aceros inoxidables como la serie AISI 300 son los aceros más utilizados para la industria, pero su problema reside en que su alta tenacidad y su resistencia a la corrosión son debidos a su alto contenido en Cr y éste a su vez le confiere una estructura austenítica que es estabilizada con Ni, aproximadamente 10% de Ni. La adición del Ni supone una elevación considerable del precio del acero, lo cual no es beneficioso para el mercado automovilístico. Para evitar el coste de estos aceros se ha buscado desarrollar aceros con bajo contenido en Ni para ahorrar en costes. Para sustituir el Ni se utiliza el Mn, pero este resulta con una estructura más débil y con menor resistencia a la corrosión que la que proporciona el Ni y para evitar este problema se añaden C y N.

Como se ha expuesto, la contaminación es una de las razones por las que se quiere tener vehículos más respetuosos para la sociedad y el medioambiente. La combustión de recursos fósiles como el petróleo, el carbón o el gas natural, son algunos de los principales contaminantes. Por ello buscar una solución para los vehículos es primordial. Un consumo más responsable de los combustibles fósiles se puede llevar a cabo con distintas soluciones como optimizar los motores de combustión, utilizar motores híbridos, mejorar la aerodinámica, etc. Además, reduciendo el peso del vehículo se necesitará menos combustible porque se necesitará menor fuerza y potencia para mover el vehículo. Se necesitan vehículos con mayor resistencia al impacto que los que actualmente se utilizan, además deberán ser ligeros para ahorrar combustible y por tanto emitir menores cantidades de contaminantes a la atmosfera. Esta motivación es la que ha seguido este documento donde se estudiará los aceros TWIP, aceros ligeros con alta ductilidad y resistencia.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Material y equipo

Más adelante se describirán los materiales estudiados en este trabajo, así como los equipos utilizados para llevar a cabo la investigación.

2.1.1 Materiales

El material que se estudia es un acero TWIP Fe-30Mn-5Al-XCr-0.5C. Estas muestras fueron proporcionadas por el Dr. J.A. Jiménez. El objeto de estudio del trabajo es el estudio de las capas de óxido que se forman en los aceros, en concreto, aceros TWIP con distintas concentraciones de Cr, por esto se estudiaron cuatro concentraciones de ese elemento aleante (0, 3, 6 y 9% de Cr en peso).

Los materiales estudiados en el presente TFG fueron objeto de estudio en un trabajo anterior. A continuación, se procede a explicar brevemente las principales características sobre la microestructura que se determinaron en dicho estudio [29].

En la Fig 2.1 se muestra la microestructura obtenida por microscopía óptica a 100x aumentos de las muestras de los aceros de 0% de contenido en Cr tanto deformada como recrystalizada. Tras preparar las muestras se atacaron las muestras durante 30s con nital, esto permitió observar la microestructura porque creó contraste. La muestra recrystalizada tiene una microestructura austenítica monofásica con granos equiaxiales con maclas en el interior. Estas maclas no se crearon por deformación plástica, fueron creadas por recrystalización. La muestra deformada tiene granos alargados y orientados debido a la laminación en caliente que se produjo. Además, se diferencian dos zonas distintas, en el detalle 1, se observan las líneas de deslizamiento de las dislocaciones, en el detalle 2, ha crecido una subestructura debido a la restauración parcial debido a que el proceso de deformación ha sido a altas temperaturas. Estas altas temperaturas permiten a las dislocaciones moverse y reordenarse, de esta manera se forman subgranos.

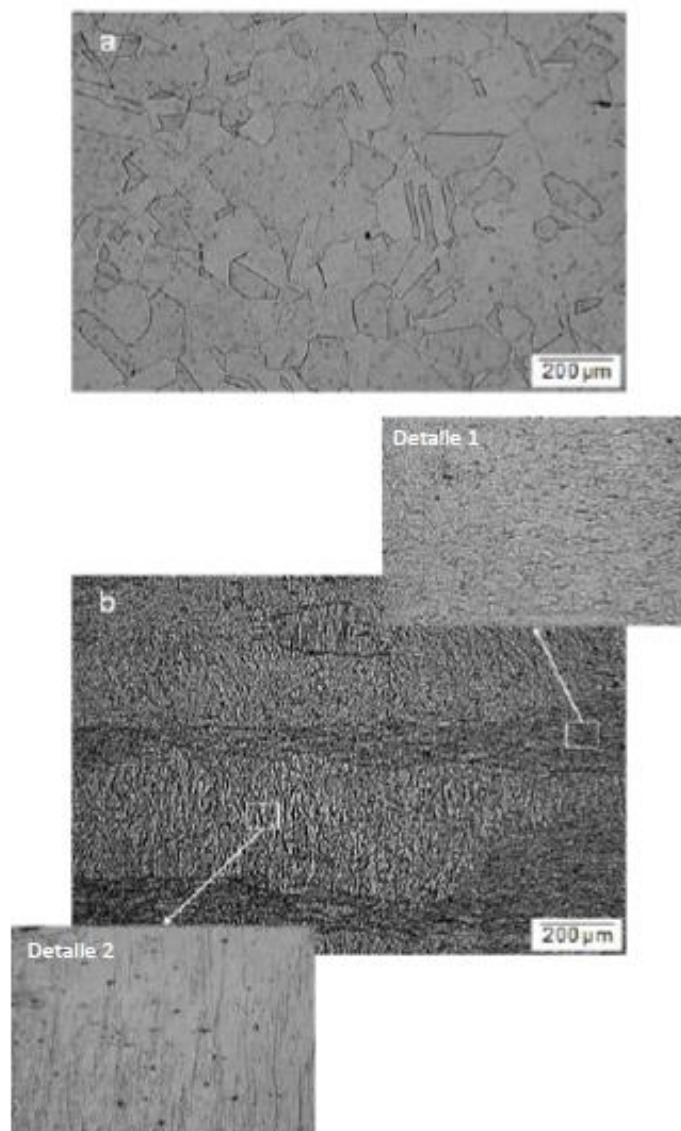


Fig 2.1. Fotografías de microscopía óptica de las muestras recristalizada (a) y deformada (b) con contenido en 0 %Cr a 100× aumentos, atacadas previamente con nital durante 30 s [29].

2.1.2 Electrólito

El electrolito elegido fue una disolución de NaCl en una concentración 0,1M. La elección de dicha solución de ensayo fue la de utilizar la misma que en [29] con el fin de replicar las condiciones de crecimiento de capa pasiva observadas.

Se desaireó el electrolito antes de la realización de los ensayos con el fin de evitar la presencia de O_2 . Para esto se burbujeó la disolución con N_2 durante un periodo de 2 horas (ver Fig 2.2). El motivo de este procedimiento es que se determinó previamente que en presencia de oxígeno los materiales presentaron corrosión por picadura de forma espontánea [29].



Fig 2.2. Matraz de tres bocas en el que se realizó el desaireado de la disolución de ensayo.

2.1.3 Circuito de desaireado y celda electroquímica

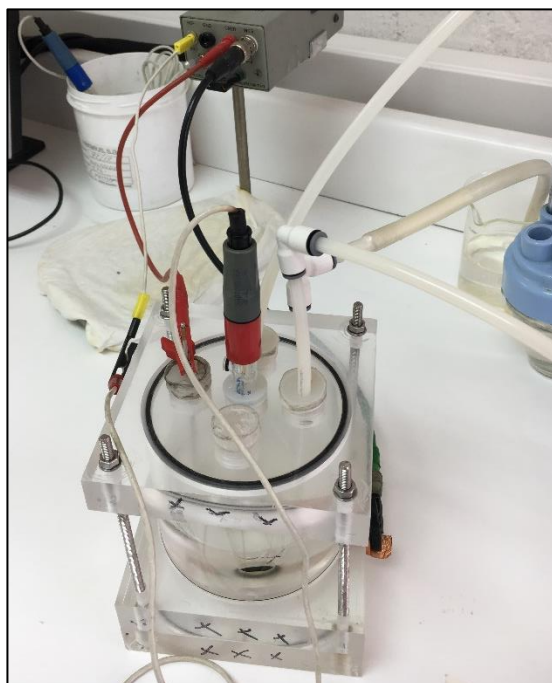


Fig 2.3. Celda electroquímica.

El circuito está compuesto por un matraz de fondo redondo conectado a una bombona de gas nitrógeno en el cual se lleva a cabo el proceso de desaireado del electrolito mediante el burbujeo del gas a una velocidad constante. Dicho matraz se encuentra conectado a la celda electroquímica mediante un conducto de manera que es posible el trasvase del electrolito sin que esté en ningún momento en contacto con la atmósfera y, por tanto, tampoco con el oxígeno.

Los ensayos electroquímicos se realizaron en una celda electroquímica vertical de fondo plano. En ella, la muestra se coloca en la parte inferior de manera que solo una de las caras queda expuesta (ver Fig 2.3). En la celda, además de la muestra, se introducen el resto de los elementos que participan en el ensayo y que se comentarán más adelante. El flujo de N_2 se realizó en la celda electroquímica durante unos diez minutos para asegurar un entorno desoxigenado antes del trasvase de la disolución de ensayo. Posteriormente a transferir el electrolito y comenzar el ensayo se mantuvo el flujo de nitrógeno en la celda con el fin de crear una presión positiva y evitar el ingreso de oxígeno que alterara los resultados de la medida.

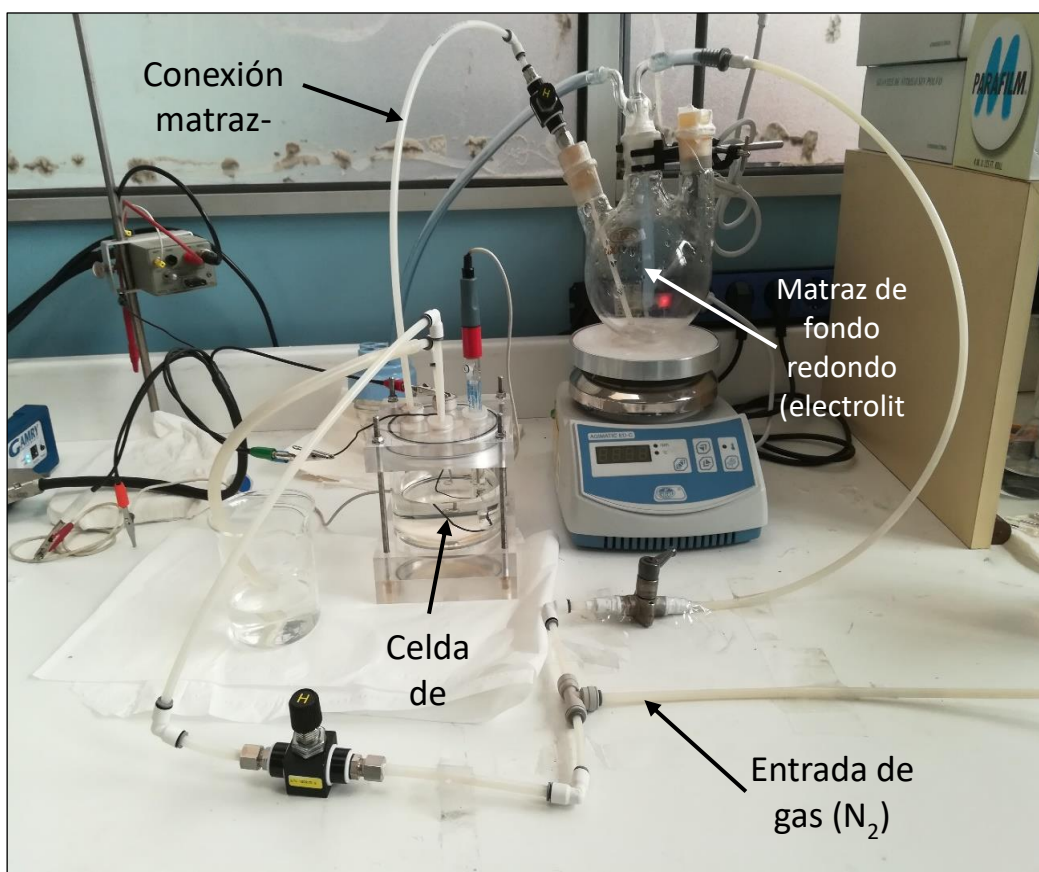


Fig 2.4. Circuito de desaireado y celda electroquímica [29].

Una vez terminado el ensayo la celda se transfirió a una bolsa de vacío a la que previamente se ha extraído el oxígeno y se reemplazado por nitrógeno. En esta bolsa es donde se desmonta la celda. La muestra se deposita en un desecador en el que se almacena hasta el momento de la realización de la caracterización por XPS.



Fig 2.5. Bolsa de vacío.

2.2 Técnica experimental: ensayos potencioestáticos

En la presente investigación se han realizado ensayos potencioestáticos, es decir, a un potencial constante. Como respuesta a dicha polarización se mide la corriente que fluye por la celda electroquímica. La polarización anódica potencioestática permite controlar mejor la fuerza motriz para el crecimiento y además mantiene las condiciones durante todo el proceso de crecimiento [30].

Se seleccionó el potencial de ensayo para cada material en función la región en la que definieron un rellano de pasividad en un estudio previo a partir de curvas potenciodinámicas de polarización cíclica [29] (ver Fig 2.6). Estos valores de potencial se muestran en la Tabla 2.1.

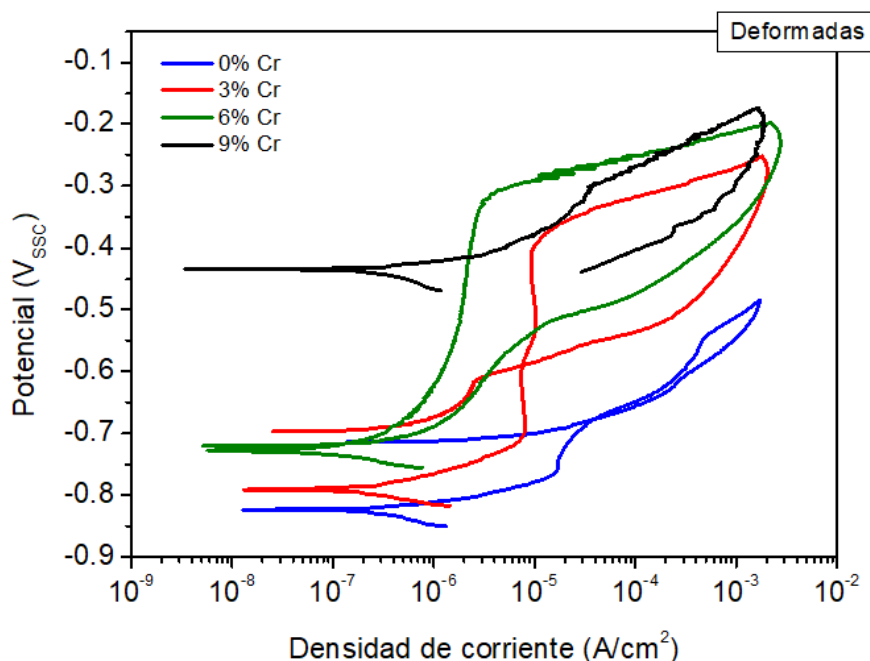


Fig 2.6. Gráfica comparativa de las curvas de polarización cíclicas catódicas en solución NaCl 0,1 M para un porcentaje de Cr de 0 % (azul), 3 % (rojo), 6 % (verde), y 9 % (negro) en estado deformado [29].

Tabla 2.1. POTENCIALES DE OXIDACIÓN PARA EL CRECIMIENTO DE LA CAPA PASIVA

MUESTRA	POTENCIAL (V vs Ag/AgCl)
0% Cr	-0.750
3% Cr	-0.550
6% Cr	-0.450
9% Cr	-0.350

El ensayo se realizó con una configuración clásica de tres electrodos. La muestra de acero actuó como electrodo de trabajo; una maya de Pt que actuó como contraelectrodo y un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata. Se utilizó un potencióstato/galvanostato de la marca EG&G PARC, modelo 273A (ver Fig 2.7), controlado por un ordenador personal que operaba con el software *CorrWare*, a través del cual se registraban y procesaban los datos en cada uno de los experimentos.

Previamente al comienzo de la polarización, las muestras se dejaron sumergidas en el electrólito durante treinta minutos. Este fue el tiempo que se observó experimentalmente necesario para que los electrodos alcanzaran un estado estacionario.



Fig 2.7. Fotografía del potenciostato/galvanostato EG&G PARC 273A, utilizado en los ensayos electroquímicos.

2.3 Caracterización: XPS

La fotoionización es el proceso físico que fundamenta la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), conocida también como ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). En el XPS se hace incidir sobre la superficie de la muestra un haz de rayos X que arranca electrones por el efecto fotoeléctrico. Estos electrones son emitidos con una cierta energía cinética que depende de la energía de la radiación incidente y de la energía con la que el electrón estaba ligado al átomo, según la ecuación (2.1).

$$E_c = h\nu - E_e \quad (2.1)$$

Donde E_c es la energía cinética con que es emitido el electrón, E_e es la energía de enlace del electrón y $h\nu$ es la energía de la radiación electromagnética incidente, en este caso del fotón de rayos X. Como se puede comprobar, para conocer la energía de enlace es necesario conocer la energía de los rayos X incidente. En el espectrómetro de XPS se suele utilizar una fuente de rayos X con un ánodo de Mg o Al, cuyas líneas $K\alpha$ tienen una energía de 1253,6 y 1483,6 eV, respectivamente [31].

Las energías de enlace de los electrones dependen fundamentalmente del átomo al que pertenecen, con lo cual el XPS permite identificar los elementos presentes en la muestra. Pero además estas energías de enlace sufren pequeños desplazamientos, por lo general del orden de unos pocos eV, en función del estado de oxidación del elemento y de los átomos que le rodean, lo que permite la identificación de compuestos químicos presentes en la muestra.

Además de los electrones emitidos por un proceso fotoeléctrico, cuando se somete a la muestra a la acción de los rayos X se emiten otros electrones por varios procesos distintos: electrones Auger, satélites, etc. De ellos, los más interesantes desde el punto de vista de la identificación del estado químico de los elementos presentes en la muestra, son los Auger. El proceso Auger consiste en la desexcitación no radiactiva de un átomo que ha sido previamente ionizado en un nivel interno. El hueco dejado por el electrón expulsado en dicha ionización es ocupado por un electrón de un nivel superior que, en su caída al nivel inferior, transfiere su energía a otro electrón de un nivel que es expulsado del átomo (electrón Auger) con una energía determinada [32]. Estos electrones darán lugar a picos en el espectro de XPS. Como se puede comprender por el proceso de emisión, la energía cinética de estos electrones es independiente de la radiación incidente, y sólo depende de los niveles energéticos implicados en el proceso.

El XPS sólo proporciona información de las capas más externas del metal pese a que los rayos X tengan una gran penetración en los sólidos. Esto ocurre debido a que los fotoelectrones extraídos pueden chocar con otros átomos del sólido perdiendo así toda o parte de su energía. Por ello, únicamente los electrones extraídos de las capas más externas se separan de la superficie del sólido sin modificar su energía original y por ello, la información sobre el nivel energético al que pertenecen.

En la presente investigación, para la realización de los ensayos se utilizó el equipo multitécnica de análisis de superficie, con un espectrómetro VG Microtech, modelo MT 500, fabricado por Fisons Instruments. Se utilizó una fuente de rayos X con un ánodo de magnesio $K\alpha_{1,2}$ ($h\nu=1253,6$ eV), operando a un voltaje de 15 kV y una corriente de emisión de 20 mA. Durante el experimento la presión de trabajo en la cámara de análisis de ultra alto vacío, UHV (Ultra-High Vacuum), se mantuvo inferior a 1×10^{-9} Torr.

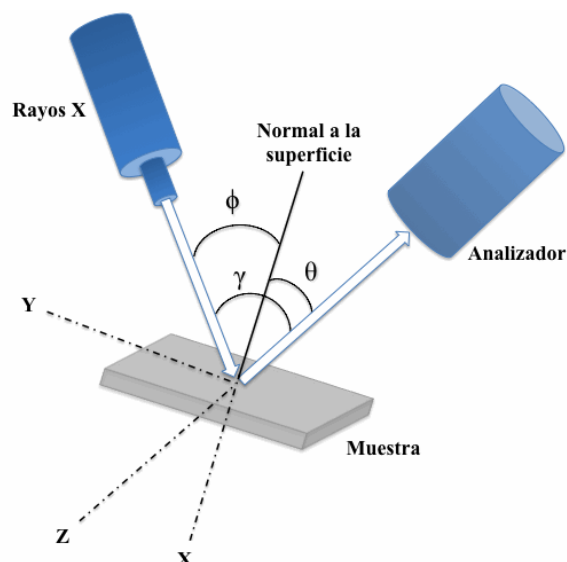


Fig 2.8. Representación esquemática de los elementos que conforman un equipo de XPS.

Los espectros se registraron empleando una energía de paso de 20 eV, típica de las condiciones de alta resolución. Para el análisis de las componentes de cada elemento, se llevó a cabo una sustracción del fondo mediante el método Shirley, ajustando la curva experimental a una mezcla de líneas Gaussianas y Lorentzianas de proporción variable. La energía de ligadura del C 1s procedente de la contaminación de hidrocarburos saturados a 285.0 eV se empleó como referencia interna para calibrar cada espectro, este C se llama carbono alifático.

Para el análisis cuantitativo se empleó la expresión general

$$C_x = \frac{I_x/S_x}{\sum I_i/S_i} \quad (2.2)$$

Donde C_x es la fracción atómica del componente X de la muestra, I_x es el área del pico de fotoelectrones de este componente y S_x se conoce como factor de sensibilidad. Los valores de S empleados en la cuantificación se basan en datos empíricos [33].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Curvas de polarización potenciostáticas

La Fig 3.1 muestra las curvas de polarización potenciostática de los aceros TWIP estudiados en esta investigación. Estos aceros tienen distintas concentraciones de Cr: 0%, 3%, 6% y 9%. Se muestra únicamente una curva de cada tipo por simplicidad. Como se expuso en el Capítulo 2.2, los ensayos se realizaron bajo control de voltaje y a un valor de potencial constante (ver Tabla 2.1). Como respuesta, se registró la corriente asociada con la reacción de disolución del material.

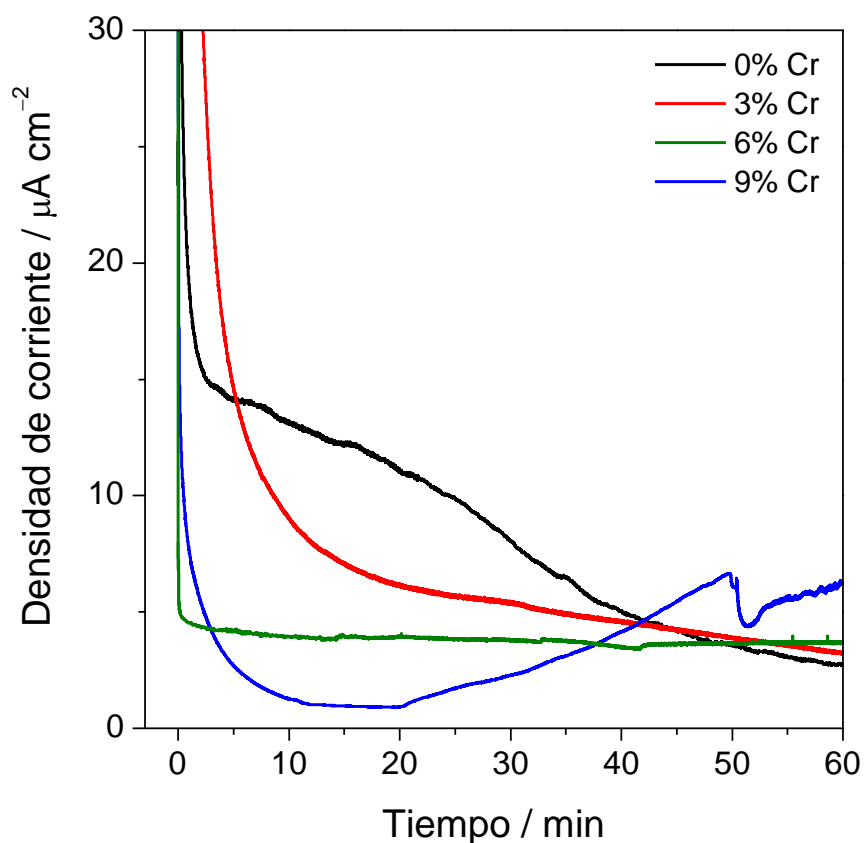


Fig 3.1. Curvas de polarización potenciostática en una disolución de NaCl de concentración 0.1M para un porcentaje de Cr de 0%(negro), 3%(rojo), 6%(verde) y 9%(azul), en peso.

Los valores de potencial a los que fueron sometidos los diferentes materiales fueron seleccionados por estar situados en la región en la que las superficies presentaron un rellano de pasividad. Concretamente, se seleccionaron valores de potencial en el punto medio de dicho rellano. En otras palabras, a los valores de potencial utilizados en la presente investigación los materiales formarán una capa protectora sobre la superficie que crecerá en espesor con el tiempo de polarización para su posterior análisis mediante XPS.

En la Fig 3.1 se observa que para todos los materiales ensayados la densidad de corriente desciende significativamente tras el comienzo de la polarización. Tras un cierto periodo de tiempo, la corriente registrada para los aceros con contenido en Cr del 3 y 6% mostró un valor relativamente estable, indicando que el proceso de formación de la capa protectora alcanzó condiciones de estado estacionario. Por el contrario, la muestra en ausencia de Cr exhibió valores de corriente que disminuyeron durante todo el tiempo de polarización. Es interesante destacar, no obstante, que es posible distinguir entre dos etapas claramente diferenciadas en la variación de la corriente con el tiempo para la muestra con 0% Cr. En una primera etapa (primeros 30-35 minutos de polarización) la corriente disminuyó de una manera más acentuada que en la etapa final de la aplicación de voltaje (aproximadamente los últimos 20 minutos). Finalmente, la muestra con un contenido de Cr de 9% registró también un descenso de la densidad de corriente que se estabilizó durante aproximadamente durante 10 minutos tras los primeros 10 minutos de polarización. Pasado este tiempo la corriente comenzó a aumentar. Este incremento supone aproximadamente un factor de 3-4 (hasta un valor de unos $7-8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Pese a este incremento en la densidad de corriente, los valores alcanzados son consistentes con los valores típicos exhibidos por una superficie en estado pasivos (del orden de microamperios) ya que un estado activo de picadura generaría valores más altos de intensidad. La explicación a este incremento de la densidad de corriente por encima de los primeros 20 minutos de polarización es desconocida, pero es posible que se deba a un fenómeno de transpasividad de la muestra con 9% Cr en el que, dado el valor elevado de potencial al que fue sometida, una fracción de la concentración de Cr de la superficie podría haber pasado a un estado de oxidación superior y ser liberada a la disolución en forma iónica, resultando en el aumento de la intensidad.

Si se compara el comportamiento electroquímico de los 4 aceros estudiados, se observa que para tiempos de polarización cortos (aproximadamente los primeros 30-35 minutos), existe una correlación entre la concentración de Cr en el material y el valor de la densidad de corriente exhibida. Concretamente, el aumento en el contenido de Cr lleva asociado unos valores menores de intensidad. Teniendo en cuenta que el Cr es una especie pasivante, los resultados son consistentes con la idea de que los valores decrecientes de densidad de corriente sean debidos a la naturaleza más protectora de la capa de óxidos generada a medida que el material tiene una concentración mayor de dicho elemento. No obstante, para tiempos de polarización superiores a

40 minutos, esta tendencia se hace menos evidente y todos los materiales (a excepción de aquel con un 9% Cr) mostraron valores similares de densidad de corriente. Esto puede ser debido a similitudes en sus respectivas capas pasivas y será objeto de discusión en la siguiente sección en la que se estudiará la composición química de dichas capas mediante XPS.

3.2 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS)

En la Tabla 3.1 se muestran la composición elemental, en porcentaje atómico, obtenida por XPS, de la superficie de las muestras estudiadas.

Tabla 3.1. PORCENTAJE ATÓMICO DE ELEMENTO EN LA SUPERFICIE DE LAS MUESTRAS ESTUDIADAS

Muestra	O	C	Fe	Mn	Cr	Al	O/(Fe+Cr+Al)
0% Cr	49.1	36.9	7.2	0.3	-	6.5	3.6
3% Cr	47	40.1	2	0.5	2.4	8	3.8
6% Cr	38.6	55.5	0.3		1.7	3.7	5.0
9% Cr	39.8	52.4	0.6	0.3	2.5	4.3	5.4

Como se puede observar en la Tabla 3.1, existe una importante concentración de carbono en las muestras, asociada al contacto de las muestras con la atmósfera del laboratorio después de su extracción de la bolsa de guantes y que se considera contaminación. Asimismo, la relación O/(Fe+Cr+Al) es muy alta e incluye el carbono de contaminación (grupos C-O y C=O) y los óxidos e hidróxidos metálicos. Es de destacar la baja concentración de Mn presente en la capa crecida potenciostáticamente en la superficie de las muestras.

En la muestra 0% Cr, se observa que la capa pasiva está constituida fundamentalmente por Fe y Al. Ahora bien, a medida que el contenido en Cr aumenta en la aleación, se observa una disminución importante de ambos elementos y la aparición de una concentración relativamente constante de Cr en la capa pasiva.

Como ya se ha comentado previamente, una de las grandes ventajas del empleo de la técnica de XPS en la caracterización de las capas pasivas formadas, es que no solo provee información de la composición elemental de las mismas sino también proporciona información sobre el estado químico de los elementos presentes. Para ello, es necesario deconvolucionar los espectros de alta resolución obtenidos para Fe 2p_{3/2}, Cr 2p_{3/2} y Al 2p, separando las señales de los distintos estados químicos del elemento, y se muestran en las Fig 3.2 y Fig 3.3.

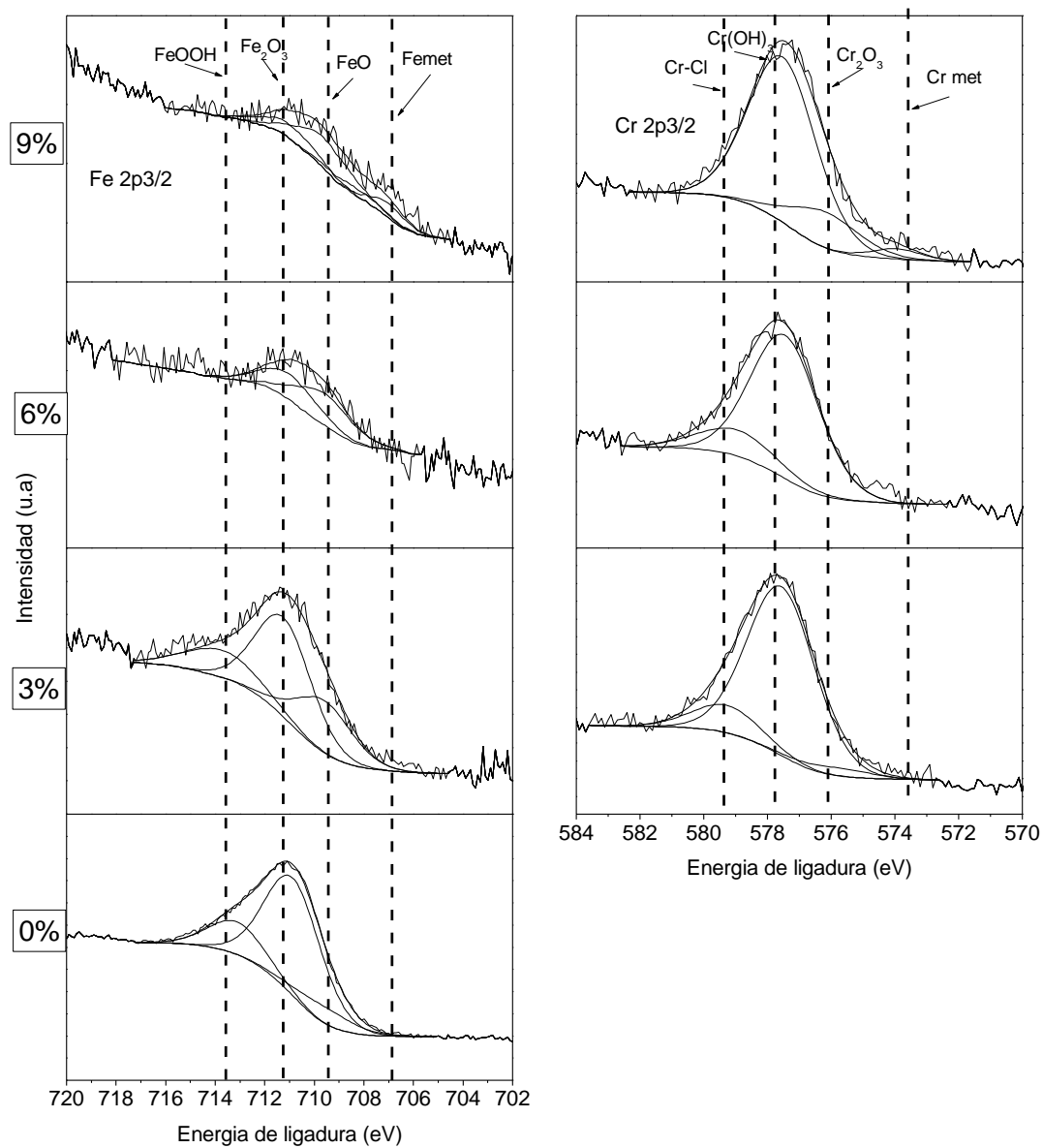


Fig 3.2. Espectro de XPS de alta resolución del Fe 2p_{3/2} (a la izquierda) y de Cr 2p_{3/2} (a la derecha) para las distintas aleaciones estudiadas.

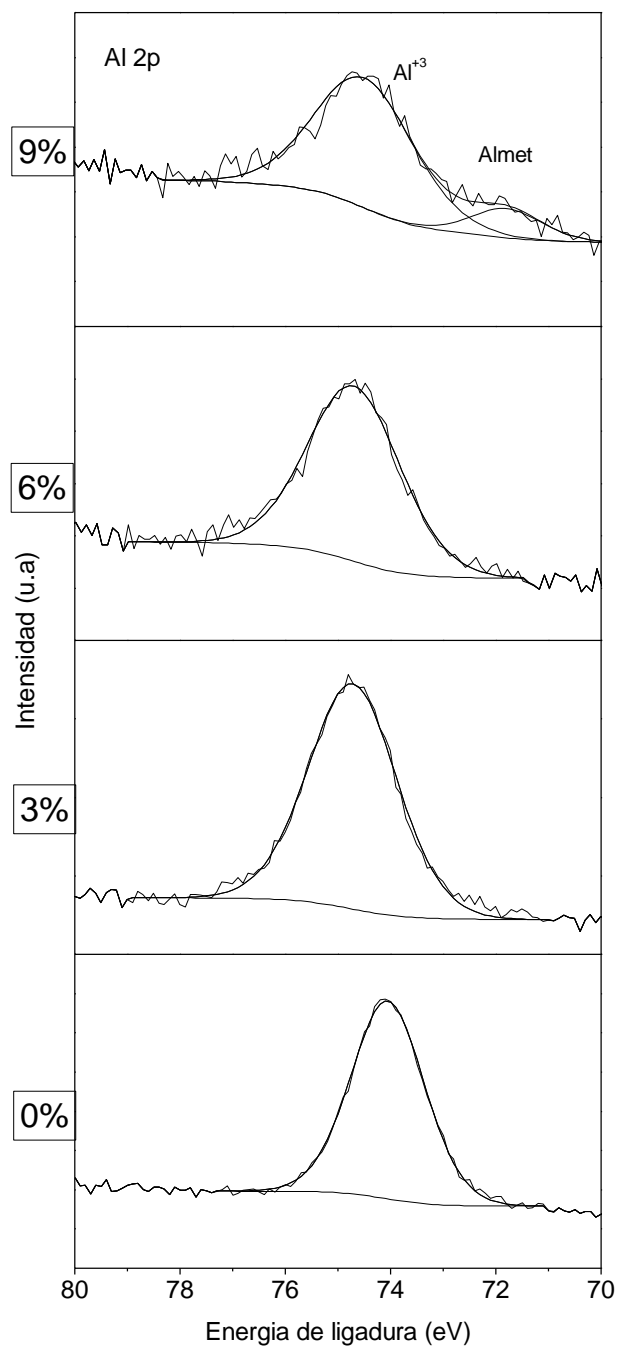


Fig 3.3. Espectro de XPS de alta resolución del Al 2p para las distintas aleaciones estudiadas

En el caso del Fe 2p_{3/2}, se puede apreciar la presencia de cuatro componentes asignadas a: Fe metálico a 706.9 eV, óxido de hierro (II) a 709.8 eV, óxido de hierro (III) a 711.0 eV y oxi-hidróxido de hierro (III) a 713.5 eV. [34] El espectro del Cr 2p_{3/2} puede contener hasta cuatro componentes: cromo metálico a 573.7 eV, óxido de cromo (III) a 576.0 eV, hidróxido de cromo (III) a 577.7 eV y una última componente que se asocia a la presencia de cloruros (Cr-Cl) [35].

En el caso del Mn, su señal es demasiado débil para permitir su adecuada separación en componentes, por lo que no se ha realizado. En el caso del Al 2p, se aprecian dos componentes asignadas a Al metálico a 72.0 eV y Al(III) a 74.5 eV.

En la Tabla 3.2 se muestran los parámetros de ajuste de los espectros de alta resolución de los diferentes elementos, así como sus posibles asignaciones.

Tabla 3.2. PARAMETROS DE AJUSTE DE LOS ESPECTROS DE ALTA RESOLUCIÓN DE LOS ELEMENTOS CON SUS POSIBLES ASIGNACIONES

Elemento	Asignación	Posición del pico (± 0.5 eV)
O 1s	O ²⁻	529.8
	OH ⁻	531.8
C 1s	C-C	285.0
	C-O	286.6
	C=O	288.8
Al 2p	Al met	72.0
	Al ³⁺ (Al ₂ O ₃)	74.5
Fe 2p _{3/2}	Fe met	706.9
	FeO	709.8
	Fe ₂ O ₃	711
	FeOOH	713.5
Cr 2p _{3/2}	Cr met	573.5
	Cr ₂ O ₃	576.0
	Cr(OH) ₃	577.4
	Cr-Cl	579.3

En las Fig 3.2 y Fig 3.3 se observa que en la aleación con un contenido en Cr del 9% aparecen las componentes metálicas de los tres elementos (Al, Cr y Fe) indicando que la capa pasiva que se ha formado tiene menor espesor que en las otras aleaciones y llega información del sustrato base. Asimismo, se observa que el Fe se encuentra presente como Fe⁺² y Fe⁺³. La relación entre ambos estados de oxidación en la capa pasiva (Fe⁺²/Fe⁺³) va a depender, entre otros factores, de la composición de la aleación empleada y de las condiciones en las que se ha formado la capa pasiva [34]. Por ello se ha calculado la relación entre Fe⁺²/Fe⁺³ y la concentración de Cr en la aleación para las distintas muestras estudiadas y se muestra en la Fig 3.4.

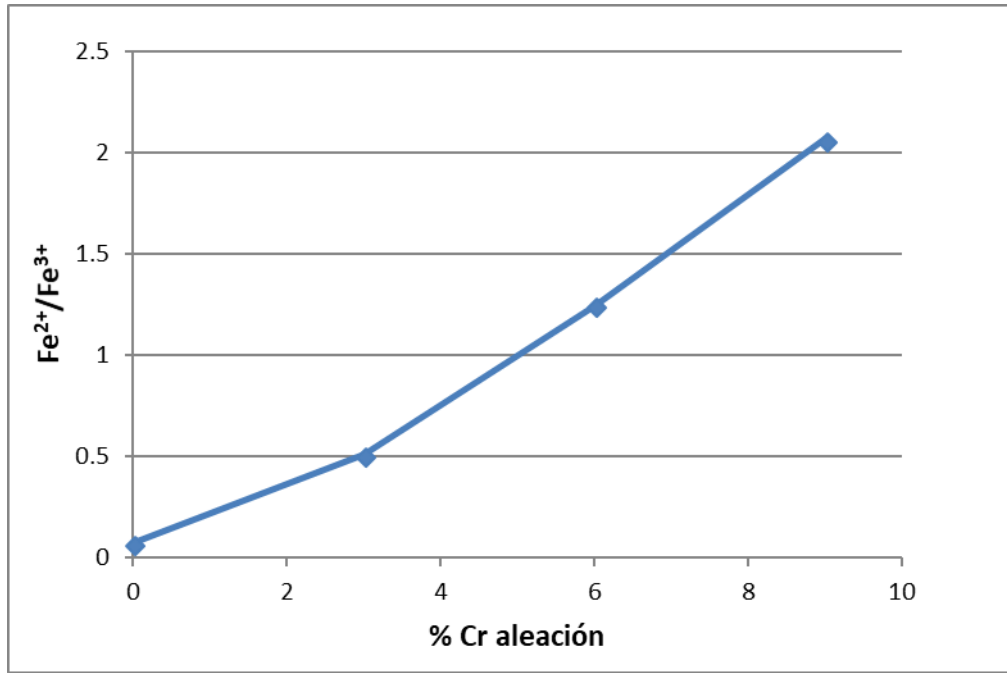


Fig 3.4. Relación $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ obtenida por XPS y el contenido en Cr en la aleación estudiada.

La Fig 3.4 muestra que la relación $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ tiene una dependencia directa con el contenido en Cr de la aleación, observándose que cuanto mayor es el contenido en Cr, mayor es el contenido en Fe^{+2} en la capa pasiva que se ha formado, reemplazando al Fe^{+3} , lo que implica un menor espesor de capa [36]. Este hecho justifica que en la muestra con un 9% Cr se lleguen a observar las componentes metálicas debidas al sustrato (Fig 3.2 y Fig 3.3).

Con objeto de analizar en detalle la composición de la capa pasiva formada, se ha calculado la fracción catiónica para todos los elementos de la aleación (Fe, Cr, Mn y Al) y se muestra en la Fig 3.5. La fracción catiónica se define como la relación entre la contribución de óxidos de un determinado elemento y la suma de las contribuciones de los óxidos de todos los elementos que constituyen la capa, expresándose, por lo general, en tanto por uno. Por ejemplo, para el caso del Fe, su fracción catiónica se calcularía según la siguiente expresión:

$$\text{Fe}_{\text{cat}} = \frac{\text{Fe}_{\text{ox}}}{\text{Fe}_{\text{ox}} + \text{Al}_{\text{ox}} + \text{Mn}_{\text{ox}} + \text{Cr}_{\text{ox}}} \quad (3.1)$$

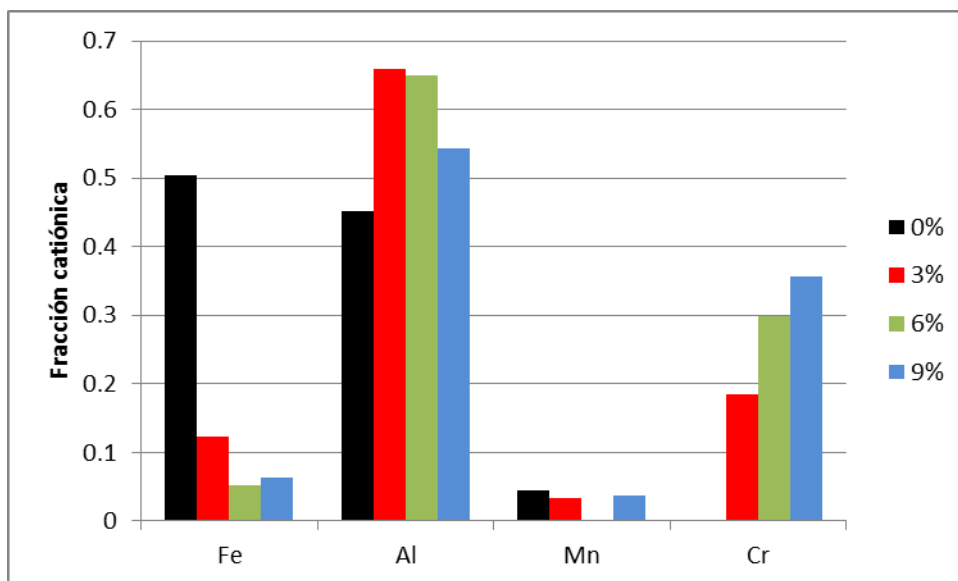


Fig 3.5. Fracción catiónica obtenida mediante XPS en la capa pasiva para las muestras estudiadas

En la Fig 3.5 se observa que la capa pasiva de la muestra con 0% de Cr está compuesta fundamentalmente por óxidos de Fe y Al. No obstante, al ir aumentando el contenido en Cr en la aleación, el contenido en óxidos de Fe en la capa pasiva disminuye de forma significativa, aumentando los de Al, que llegan a constituir el 65% de la capa pasiva formada. De igual forma, se observa un enriquecimiento gradual de óxidos de Cr en la capa superficial al ir aumentando su contenido en la aleación. Teniendo en cuenta que la presencia de Cr en la capa pasiva se asocia a un mejor comportamiento de la aleación frente a la corrosión, este gradual enriquecimiento en óxidos de cromo justificaría la disminución gradual de las densidades de corriente obtenidas en las curvas de polarización potencioestáticas.

4. CONCLUSIONES

4.1 Conclusiones

A continuación, se exponen las principales conclusiones que se extraen de la presente investigación en la que se estudió la composición química de las películas de óxido formadas sobre los aceros TWIP Fe-30Mn-5Al-0,1C-XCr con X: 0, 3, 6 y 9%. Dichas capas superficiales se generaron mediante ensayos de polarización potencioestática y fueron analizadas mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X. De los resultados obtenidos se puede concluir que:

- Las muestras con mayor contenido en Cr registraron una menor densidad de corriente que en las de menor contenido durante los primeros 40 minutos de polarización, indicando una protección superior de las primeras.
- La densidad de corriente en las muestras 3 y 6% se estabiliza y llega a un estado estacionario. Por otro lado, la muestra sin contenido de Cr exhibió valores decrecientes de densidad de corriente. Por último, la muestra con 9% de Cr pese a registrar los valores más bajos de densidad de corriente durante las primeras etapas de la polarización, mostró valores crecientes tras, aproximadamente, 20 minutos de experimentación.
- Los valores de la densidad de corriente al finalizar el ensayo de polarización potencioestática mostraron valores de mismo orden.
- Los principales elementos que se encontraron en el análisis de las capas pasivas fueron Al y Cr.
- Todas las muestras mostraron una película superficial formada por elementos metálicos oxidados. La muestra de 0% de Cr mostró una composición de la capa de óxidos de Fe, Mn y Al.
- Los principales constituyentes de las capas formadas sobre las aleaciones con diferente contenido de Cr fueron compuestos oxidados de Al y Cr. Adicionalmente, se detectó la presencia de Fe y Mn.
- La detección de elementos metálicos en la muestra con 9% de contenido en Cr es consistente con la formación de una capa pasiva de menor espesor que la generada sobre el resto de los materiales estudiados.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] [En línea]. Available: www.cenim.csic.es.
- [2] N. Cecilia Barajas Aguilar, U. F. d. C. Químicas, A. Moisés García Lara, J. E. Camporredondo Saucedo, F. Equihua Guillén, L. Castruita Ávila y U. F. d. I. M. y. Eléctrica, «Tendencia de los aceros y su aplicación en la industria automotriz,» OCTUBRE-DICIEMBRE 2016.
- [3] B. C. D. Cooman, Y. Estrin y S. Kyu Kim, «Twinning-induced plasticity (TWIP) steels,» *Acta Materialia*, 2017.
- [4] O. Grässel, L. F. Krüger y L. Meyer, «High strength Fe-Mn-(Al, Si) TRIP/TWIP steels development- properties-application,» *International Journal of Plasticity*, 2000.
- [5] L. CHEN, Y. ZHAO y X. QIN, «Some Aspects of High Manganese Twinning-Induced Plasticity (TWIP) Steel, A Review,» *Acta Metall. Sin.*, 2013.
- [6] B. C. D. Cooman, O. O Kwon y K.-G. Chin, «State-of-the-knowledge on TWIP steel,» *Materials Science and Technology*, 2012.
- [7] I. Gutierrez-Urrutia y D. Raabe, «Dislocation and twin substructure evolution during strain hardening of an Fe–22 wt.% Mn–0.6 wt.% C TWIP steel observed by electron channeling contrast imaging,» *Acta Materialia*, 2011.
- [8] O. Bouaziz, S. Allain, C. C. ., Scott y D. Barbier, «High manganese austenitic twinning induced plasticity steels: A review of the microstructure properties relationships,» *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2011.
- [9] F. Barbieri, A. Monsalve y A. Guzmán, «TWIP, aceros de alto porcentaje de Manganeso, sus mecanismos y fenómenos asociados. Parte 1,» *Remetálica*, 2013.
- [10] F. de las Cuevas, M. Reis, A. Ferraiuolo, G. Pratolongo, L. Karjalainen, J. Alkorta y J. Gil Sevillano, «Estructura y comportamiento mecánico de un acero TWIP: Relación de Hall Petch,» *Remetálica*, 2013.

- [11] I. Gutierrez-Urrutia, S. Zaefferer y D. Raabe, «The effect of grain size and grain orientation on deformation twinning in a Fe–22 wt.% Mn–0.6 wt.% C TWIP steel,» *Materials Science and Engineering A*, 2010.
- [12] O. Bouaziz, H. Zurob, B. Chehab, J. Embury, S. Allain y M. Huang, «Effect of chemical composition on work hardening of Fe—Mn—C TWIP steels,» *Materials Science and Technology*, 2009.
- [13] H. Idrissi, K. Renard, L. Ryelandt, D. Schryvers y P. Jacques, «On the mechanism of twin formation in Fe–Mn–C TWIP steels,» *Acta Materialia*, 2010.
- [14] Y. Wei, Y. Li, L. Zhu, Y. Liu, X. Lei, G. Wang, Y. ., M. Wu, J. Liu, H. Wang y H. Gao, «Evading the strength–ductility trade-off dilemma in steel through gradient hierarchical nanotwins,» *Nature Communications*, 2014.
- [15] «Arquitectura+acero,» Alacero, [En línea]. Available: <http://www.arquitecturaenacero.org/uso-y-aplicaciones-del-acero/soluciones-constructivas/corrosion>.
- [16] H. Huang y W. Shaw, «Microstructural corrosion behavior of a cold-worked steel in a sour environment,» *Materials Characterization*, 1995.
- [17] D. R. Askeland, *The Science and Engineering of Materials*, 1991.
- [18] M. Bobby Kannan, R. K. Singh Raman, S. Khoddam y S. Liyanaarachchi, «Corrosion behavior of twinning-induced plasticity(TWIP) steels,» *Materials and corrosion*, 2013.
- [19] A. Grajcar, S. Koodziej y W. Krukiewicz, «Corrosion resistance of high-manganese austenitic steels,» *Archives of materials science and engineering*, 2010.
- [20] M. Opiela, G. ., y W. Krukiewicz, «Corrosion behaviour of Fe-Mn-Si-Al austenitic steel in chloride solution,» *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 2009.
- [21] P. Schmuki, H. Hildebrand, A. Friedrich y S. Virtanen, «The composition of the boundary region of MnS inclusions in stainless steel and its relevance in triggering pitting corrosion,» *Corrosion resistance*, 2005.
- [22] S.Fajardo, D.M.Bastidas, M.P.Ryan, M.Criado, D.S.McPhail, R.J.H.Morris y J.M.Bastidas, «Low energy SIMS characterization of passive oxide

films formed on a low-nickel stainless steel in alkaline media,» *Applied Surface Science*, 2014.

- [23] S.Fajardo, D.M.Bastidas, M.P.Ryan, M.Criado, D.S.McPhail y J.M.Bastidas, «Low-nickel stainless steel passive film in simulated concrete pore solution: A SIMS study,» *Applied Surface Science*, 2010.
- [24] V. z. ibrahim, «Forma de Proteccion contra la corrosion,» Blogspot, 2012. [En línea]. Available: <http://formaproteccioncontralacorrosion.blogspot.com.es/>.
- [25] E. d. V. L. Lopez, «Medidas de Defensa Contra la Corrosión,» Blogger, 2012. [En línea].
- [26] P. Educativo, «Portal Educativo,» [En línea]. Available: www.portaleducativo.net.
- [27] S. Rosario Francia, «PROTECCIÓN CATÓDICA-DISEÑO DE ÁNODOS DE SACRIFICIO,» *Revista del Instituto de Investigación FIGMMG*, 2004.
- [28] Y. Tuan, C. Wang, C. Tsai, C. Chao y T. Liu, «Corrosion behaviors of austenitic Fe-30Mn-7Al-xCr-1C alloys in 3.5% NaCl solution,» *Materials Chemistry and Physics*, 2009.
- [29] N. C. Negreira, *ESTUDIO SOBRE EL EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA Y EL CONTENIDO DE CROMO EN LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE LOS ACEROS TWIP*, Trabajo de fin de grado, Madrid, España: Departamento de Matemática Aplicada, Ciencia e Ingeniería de los Materiales y Tecnología Electrónica, Universidad Rey Juan Carlos de Madrid, 2018.
- [30] J. Kruger y J. P. Calvert, *Ellipsometric-Potentiostatic Studies of Iron Passivity*, 1967.
- [31] A. González-Elipe y G. Munuera, «Fundamentos y Aplicaciones de la espectroscopía de fotoelectrones (XPS/ESCA),» *Servicio de Publicaciones de la Universidad de Sevilla*, 1986.
- [32] J. Gancedo, M. Gracia y J. Marco, «Análisis de productos de corrosión atmosférica,» *Mapas de Corrosividad Atmosférica*, 1993.

- [33] C. D. Wagner, L. E. Davis, M. V. Zeller, J. A. Taylor, R. H. Raymond y L. H. Gale, Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis, *Surface and Interface Analysis*, 1981.
- [34] P.Ghods, O.B.Isgor, J.R.Brown, F.Bensebaa y D.Kingston, «XPS depth profiling study on the passive oxide film of carbon steel in saturated calcium hydroxide solution and the effect of chloride on the film properties,» *Applied Surface Science*, 2011.
- [35] C.T.Liu y J.K.Wu, «Influence of pH on the passivation behavior of 254SMO stainless steel in 3.5% NaCl solution,» *Corrosion Science*, 2007.
- [36] A. Bautista, G. Blanco, F. Velasco, A. Gutiérrez, L. Soriano, F. Palomares y H. Takenouti, «Changes in the passive layer of corrugated austenitic stainless steel of low nickel content due to exposure to simulated pore solutions,» *Corrosion Science*, 2009.
- [37] A. R. Brooks, C. R. Clayton, K. Doss y Y. C. Lu, «On the Role of Cr in the Passivity of Stainless Steel,» *Journal of the electrochemical society*, 1986.
- [38] J. González Fernández, Control de la corrosión, estudio y medidas por técnicas electroquímicas, Madrid: CSIC, 1989.
- [39] R.-H. Jung, H. Tsuchiya y S. Fujimoto, «XPS characterization of passive films formed on Type 304 stainless steel in humid atmosphere,» *Corrosion Science*, 2012.